

ZWEIPHOTONENSPEKTROSKOPIE

DIPOL-VERBOTENER

ÜBERGÄNGE

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

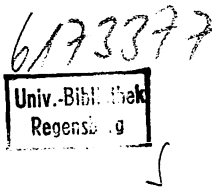
Bernhard Dick

aus Köln

Köln 1981

T 8 1 / 4 9 3

23/V 6173377



Berichterstatter : Prof. Dr. G. Hohlneicher
Prof. Dr. G. Winnewisser
Prof. Dr. H. Walther (München)

Tag der mündlichen Prüfung : 7. Februar 1981

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom Februar 1978 bis September 1980 am Lehrstuhl für Theoretische Chemie im Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln angefertigt.

Meinem akademischen Lehrer, Herrn Professor Dr. G. Hohlneicher, danke ich für seine großzügige Unterstützung und sein stetes anregendes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Allen Mitarbeitern des Lehrstuhles gilt mein Dank für viele anregende Diskussionen. Besonders hervorgehoben sei die Hilfe, die mir Herr Dr. H. Gonska bei der Konstruktion der Meßelektronik gab. Auch Herrn H. Baum von der elektronischen Werkstatt und Herrn F. Derichs und Herrn H. Hartmann von der mechanischen Werkstatt bin ich zu Dank verpflichtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei schließlich für die Bereitstellung von Sachmitteln gedankt, sowie dem Regionalen Rechenzentrum Köln für die zur Verfügung gestellte Rechenkapazität.

γύστις δὲ κρύπτεσθαι φιλεῖ

Ἡράκλειτος

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Theorie der Zweiphotonenabsorption	9
2.1 Quantenmechanische Ableitung	9
2.2 Auswahlregeln	14
2.3 Statistisch verteilte Moleküle	15
2.4 Zweistufenanregung	19
3. Das CI-Verfahren	23
3.1 Wahl der Methode	23
3.2 Einteilchen-Spinorbitale	26
3.3 Selektion der Konfigurationenbasis	28
3.4 Matrixelemente	31
3.5 Das Eigenwertproblem	34
3.6 Eigenschaften angeregter Zustände	40
4. Das CNDO-Modell	45
4.1 Wahl der semiempirischen Methode	45
4.2 Parameter	46
4.3 Der Dipol-Operator in der NDO-Approximation	50
5. Programmierung	
5.1 Programm-Ablauf	52
5.2 SCF-Rechnung	55
5.3 Integraltransformation	55
5.4 Generieren und Selektieren von Konfigurationen	58
5.5 Berechnung der Matrixelemente	61
5.6 Rechenzeiten	64
6. Eigenschaften des CNDO-SDCI-Verfahrens	67
6.1 Kovalente und Ionische Zustände	67
6.2 Stabilität der CI-Rechnung	71
6.3 Korrelationseffekte	72
6.4 Vergleich mit dem Experiment	74
6.5 Konvergenz der Zweiphotonenintensitäten	77
6.6 Berechnete Zweiphotonenintensitäten im SDCI-Verfahren	79

7. Anwendungsbeispiele	81
7.1 Geometrieabhängigkeit der niedrigsten Zustände in Polyenen	81
7.2 Substituenteneffekte	89
7.3 Zweiphotonenspektren polarer Systeme	96
7.4 Metallkomplexe	106
7.4.1 Grundzustände	106
7.4.2 Angeregte Zustände	107
8. Konstruktion eines Zweiphotonen-Spektrometers	109
8.1 Wahl der Methode	109
8.2 Entwurf des Spektrometers	113
8.3 Beschreibung der Apparatur	115
8.3.1 Optischer Teil	115
8.3.2 Elektronik und Synchronisierung	116
8.4 Eigenschaften des Spektrometers	120
8.4.1 Quadratischer Effekt	120
8.4.2 Sättigungs-Erscheinung	123
8.4.3 Nachweisempfindlichkeit	127
8.4.4 Raman-Streuung	128
8.4.5 Reproduzierbarkeit	128
8.4.6 Der Polarisationsgrad	129
8.5 Messung von Spektren	130
8.5.1 Experimentelle Randbedingungen	130
8.5.2 Fit-Prozedur	131
9. Diskussion der Zweiphotonenspektren einiger ausgewählter Substanzen	134
9.1 Das PFEO-Modell	135
9.2 Toiuol	137
9.3 Naphthalin	140
9.4 Acenaphthen	152
9.5 1.6-Methano-10-Annulen	162
9.6 1.6-Oxido-10-Annulen	172
9.7 Anthracen	181
9.8 Phenanthren	190
9.9 Biphenyl	199
9.10 Fluoren	211
9.11 Stilben	219

10. Zuverlässigkeit des SDCI-Verfahrens	228
10.1 Korrelation der Energien	229
10.2 Korrelation der Intensitäten	231
10.3 Treffsicherheit	234
11. Zusammenfassung	237
12. Literaturverzeichnis	242

1. Einleitung und Problemstellung

Eine der Hauptaufgaben der Spektroskopie besteht in der experimentellen Beobachtung und Charakterisierung der elektronisch angeregten Zustände molekularer Systeme. Zu diesem Zweck werden nicht nur die Anregungsenergien für diese Zustände gemessen, sondern nach Möglichkeit auch die Symmetrie der zugehörigen Wellenfunktion bestimmt. Das Ziel ist dabei, die niedrig liegenden elektronisch angeregten Zustände möglichst vollständig zu beschreiben.

Mit den hierzu üblicherweise verwendeten Methoden der optischen Spektroskopie ist aber nur ein Teil der angeregten Zustände beobachtbar, da durch einen Einquantenprozeß nur sogenannte "dipol-erlaubte" Übergänge angeregt werden können. Informationen über die andere Gruppe der "dipol-verbotenen" Übergänge erhält man aus UV-Spektren nur in Ausnahmefällen, so daß man meist auf theoretische Schätzungen angewiesen ist. Will man auch diese Zustände direkt experimentell beobachten, muß man einen Anregungsmechanismus verwenden, der gerade die Übergänge zu dipol-verbotenen Zuständen bevorzugt.

Ein solcher Prozeß ist die Zweiphotonenanregung. Für Moleküle mit Inversionszentrum sind die Auswahlregeln für Einphotonen- und Zweiphotonenanregung komplementär, das heißt, gerade die dipol-verbotenen Zustände sollten im Zweiphotonenspektrum die intensivsten Übergänge zeigen.

In der vorliegenden Arbeit wurde daher versucht, auf der Grundlage der Zweiphotonenspektroskopie eine Methode zur Charakterisierung dipol-verbotener Übergänge zu entwickeln. Dazu ist aber nicht nur die Messung von Zweiphotonen-Absorptionsspektren erforderlich, sondern auch deren Interpretation, das heißt die Zuordnung der beobachteten Absorptionsbanden zu bestimmten angeregten Zuständen.

Bei der Interpretation der normalen UV-Spektren ist man fast immer auf theoretische Schätzwerte für Anregungsenergien und Übergangswahrscheinlichkeiten angewiesen. Lassen sich theoretische Voraussagen und experimentelle Beobachtungen ohne Widersprüche in Übereinstimmung bringen, kann man die gegebene Zuordnung mit hoher Wahrscheinlichkeit als richtig annehmen. Man kann daher erwarten, daß die entsprechenden theoretischen Daten für die Zweiphotonenspektroskopie Interpretationshilfen von vergleichbarem Wert darstellen. Zu diesem Zweck könnte man auf der Grundlage von Wellenfunktionen, die von herkömmlichen Rechenverfahren geliefert werden, Zweiphotonen-Absorptionsquerschnitte berechnen. Die besondere Natur der dipolverbotenen Zustände macht es aber sehr wahrscheinlich, daß diese Zustände von den üblicherweise verwendeten Rechenverfahren nur unzureichend beschrieben werden. Es ist daher eine umfangreiche Untersuchung und Erweiterung dieser Rechenverfahren erforderlich.

Aus diesem Grunde war es notwendig, spektroskopische und theoretische Methoden mit gleichem Gewicht in dieser Arbeit zu vereinen.

Bevor nun die Teilprobleme genauer formuliert werden können, die im weiteren Verlauf zu behandeln sein werden, soll die vorgefundene Situation sowohl auf der spektroskopischen als auch auf der theoretischen Seite kurz skizziert werden.

Spektroskopische Ausgangssituation

Zur Überführung in einen elektronisch angeregten Zustand muß einem Molekül eine relativ große Energie in einem Schritt zugeführt werden. Dies kann durch Absorption von Photonen oder durch Stoß mit energiereichen Teilchen, meist Elektronen, geschehen. Der Wirkungsquerschnitt der Anregung als Funktion der übertragenen Energie wird ganz

allgemein als elektronisches Spektrum hinsichtlich einer gegebenen Anregung bezeichnet.

Absorptionsspektren im UV- oder sichtbaren Spektralbereich sind relativ einfach zugänglich und werden schon sehr früh zur Untersuchung der Elektronenstruktur von Molekülen herangezogen [1]. Auch heute noch stellen sie die Hauptquelle der spektroskopischen Information dar. Ihre Messung erfordert nur sehr geringe Substanzmengen ($\sim 10^{-7}$ Mol), ist im Regelfall nahezu störungsfrei und kann im Festkörper (auch glasartig eingefrorenen Lösungen), in Lösung oder in der Gasphase erfolgen. Damit ist sie prinzipiell auf jede Substanz anwendbar. Allerdings läßt sich auf diese Weise nur ein Teil der Zustände nachweisen. Hinreichende Übergangswahrscheinlichkeit für eine UV-Anregung setzt nämlich voraus, daß das Matrixelement des Dipoloperators zwischen Anfangs- und End-Zustand der Anregung,

$$R_{ab} = \langle a | \underline{R} | b \rangle \neq 0 \quad 1.1$$

das sogenannte Übergangsmoment, nicht verschwindet. Diese Übergänge heißen daher auch "dipol-erlaubt". Ist der Übergang vom Grundzustand zu einem angeregten Zustand dipol-erlaubt, so wird auch dieser angeregte Zustand "dipol-erlaubt" genannt. In Molekülen mit mehreren Symmetrieelementen existieren meist Auswahlregeln, welche besagen, daß das Integral (1.1) für Endzustände bestimmter irreduzibler Darstellungen notwendig verschwindet [2]. Diese "dipol-verbotenen" Übergänge werden daher im allgemeinen im UV-Spektrum nicht beobachtet. Sie lassen sich meist nur nachweisen, wenn sie die langwelligsten Übergänge darstellen und durch Schwingungskopplung Intensität gewinnen. Aber auch "dipol-erlaubte" Übergänge können geringe Intensitäten haben und von breiten Banden intensiver Übergänge verdeckt werden.

Experimente zur Messung des inelastischen Elektronenstreuquerschnitts (electron-loss-Spektroskopie) erfordern einen hohen experimentellen Aufwand und sind nur auf Moleküle in der Gasphase anwendbar [3]. Die Auflösung ist deutlich niedriger als in UV-Spektren. Da die streuenden Teilchen aber einen Spin besitzen, können auch Zustände mit anderer Multiplizität als der des Grundzustandes angeregt werden. Diese können an der Winkelabhängigkeit der Intensität erkannt werden. Die Symmetrie-Auswahlregeln sind jedoch die selben wie im UV-Spektrum.

Unsere Kenntnis der angeregten Zustände aus diesen beiden Methoden ist daher im wesentlichen auf die dipol-erlaubten Übergänge beschränkt.

Schon 1931 wurde von M. Göppert-Mayer [4] ein Prozeß postuliert, in welchem das Molekül durch gleichzeitige Absorption von zwei Photonen angeregt wird. Die Symmetrie-Auswahlregeln für diese Zweiphotonenanregung sind von denen der normalen UV-Anregung verschieden. Ein Zweiphotonenspektrum kann deshalb über die angeregten Zustände eines Moleküls neue Information liefern, die für den Fall, daß das Molekül ein Symmetriezentrum besitzt, zum UV-Spektrum komplementär ist.

Eine Zweiphotonenanregung in meßbarem Umfang erfordert allerdings sehr hohe Photonenintensitäten, so daß eine erstmalige Beobachtung dieses Effektes erst nach Entwicklung des Lasers 1961 möglich wurde [5, 6]. Zur Messung eines Spektrums muß die Lichtquelle darüber hinaus in der Frequenz variierbar sein. Auch diese Bedingung ist durch die Entwicklung durchstimmbarer Farbstofflaser (seit etwa 1970) inzwischen erfüllt [7,8]. Bisher sind aber nur sehr wenige Versuche unternommen worden, dipol-verbotene Übergänge mit dieser Methode aufzuspüren. Die wenigen

publizierten Spektren leiden zudem fast alle unter sehr geringer Auflösung, die nicht durch die Bandbreite des verwendeten Lasers, sondern durch den großen Abstand der Meßpunkte bedingt ist. In den meisten Fällen konnte damit keine eindeutige Identifizierung dipol-verbotener Zustände vorgenommen werden.

Theoretische Ausgangssituation

Eine phänomenologische Theorie, wie sie zur Interpretation etwa der NMR, ESR oder IR-Spektren Verwendung findet, ist zur Interpretation optischer Spektren völlig ungeeignet. Dies liegt vor allem darin begründet, daß eine optische Anregung meist nicht mehr im Einteilchenbild beschrieben werden kann. Eine exakte Theorie kann zwar prinzipiell formuliert werden, doch erfordert ihre Durchführung einen enormen numerischen Aufwand. Die größten Moleküle, die sich im Rahmen solcher ab-initio-Verfahren zur Zeit behandeln lassen, sind von der Größe des Benzols oder Hexatriens [9-13]. Die üblicherweise interessierenden Systeme sind oft um ein mehrfaches größer. Um auch diese Systeme berechnen zu können, wurden semiempirische Verfahren entwickelt, von denen PPP [14-17] und CNDO/S [18] die bekanntesten sind.

In ihrer Standard-Version führen diese Verfahren Konfigurations-Wechselwirkungs-Rechnungen (CI-Rechnungen) mit einer limitierten Zahl einfach angeregter Konfigurationen aus. Der Hamiltonoperator wird dabei durch einen Modellhamiltonoperator ersetzt, der eine ganze Reihe von Näherungen beinhaltet.

Im Wesentlichen wird die Zahl der behandelten Elektronen auf die Valenzelektronen (CNDO/S) oder sogar nur die π -Elektronen (PPP) beschränkt. Durch weitere Annahmen wird die enorme Zahl von möglichen Integralen auf eine leicht zu handhabende Menge reduziert. Schließlich werden die Integrale selbst semiempirisch parametrisiert.

Fehler, die durch diese Näherungen und die limitierte Zahl der Konfigurationen hervorgerufen werden, hofft man durch Wahl geeigneter semiempirischer Parameter zu kompensieren.

In jüngster Zeit wurde man nun auf eine Gruppe von Zuständen aufmerksam, bei denen eine solche Kompensation prinzipiell nicht möglich ist, da in ihnen doppelt angeregte Konfigurationen einen wesentlichen Bestandteil bilden [19-24].

Rechnungen unter Einschluß von doppelt angeregten Konfigurationen zeigten, daß solche Zustände durchaus sehr niedrig liegen können.

Experimentelle Hinweise, die in den entsprechenden energetischen Bereichen tatsächlich bisher unbekannte elektronische Zustände nachweisen oder zumindest wahrscheinlich machen konnten, legen es nahe, hier einen wirklichen Effekt und keinen Artefakt des Rechenverfahrens anzunehmen [25-28]. Diese Zustände waren bisher nicht beobachtet worden, da sie meist zur Klasse der "dipol-verbotenen" Übergänge gehören.

Im Laufe der theoretischen Untersuchungen wurde festgestellt, daß die Anregungsenergien und die Reihenfolge der Zustände wesentlich empfindlicher von der verwendeten Parametrisierung abhängen, als dies für die üblichen dipol-erlaubten Übergänge der Fall war [21, 24].

Eine möglichst umfangreiche Kenntnis solcher dipol-verbotener Übergänge ist also sehr wünschenswert, da damit eine Aussage über die Güte verschiedener Parametrisierungsschemata erwartet werden kann.

Auf Grund ihrer Auswahlregeln hat die Zweiphotonenspektroskopie gute Aussichten, sich für die Charakterisierung

dipol-verbotener Übergänge zur Methode der Wahl zu entwickeln.

Die Anwendung der Zweiphotonenspektroskopie zur Identifizierung dipol-verbotener Übergänge, über die hier berichtet wird, wurde daher in folgenden Schritten angegangen:

- i) Zunächst wird ein semiempirisches Rechenprogramm für angeregte Zustände unter Einschluß einfach und zweifach angeregter Konfigurationen vorgestellt. Um sich bezüglich der untersuchbaren molekularen Systeme möglichst wenig Beschränkungen aufzulegen, soll dieses Verfahren alle Valenzelektronen berücksichtigen. Das einfachste Modell dieser Art ist das CNDO-Modell, welches daher als Ausgangspunkt gewählt wurde.
- ii) Dieses erweiterte CNDO-CI-Verfahren muß daraufhin überprüft werden, ob es zur Beschreibung der Energien und Übergangswahrscheinlichkeiten dipol-verbotener und dipol-erlaubter Übergänge in gleichem Maße geeignet ist. Hier kommt insbesondere der Selektion der Konfigurationen und der Auswahl des Parametrisierungsschemas große Bedeutung zu.
- iii) Zur Beobachtung des Zweiphotoneneffektes existieren verschiedene experimentelle Methoden. Für die Konstruktion eines Zweiphotonenspektrometers muß darunter eine ausgewählt werden, die eine besonders empfindliche und möglichst unproblematische Messung ermöglicht. Das danach konstruierte Spektrometer soll zudem die Bestimmung aller experimentell zugänglichen Absorptionsparameter erlauben. Die Auflösung sollte zumindest die der Literaturspektren erreichen, nach Möglichkeit aber übertreffen.
- iv) Schließlich sollen die Zweiphotonenspektren einiger ausgewählter Substanzen vermessen und deren Interpre-

tation mit Hilfe des entwickelten CNDO-CI-Verfahrens versucht werden.

2. Theorie der Zweiphotonenabsorption

2.1. Quantenmechanische Ableitung

Die Wellenfunktionen und Energien der Eigenzustände eines Moleküls werden durch die Lösung der Schrödingergleichung [29]

$$H_M \psi_M^m = E_M^m \psi_M^m \quad 2.1$$

gegeben. Der Hamiltonoperator enthält dabei alle kinetischen Energien der das Molekül aufbauenden Teilchen sowie deren Wechselwirkungen untereinander. Dieser Hamiltonoperator ist zeitunabhängig, und das gleiche gilt für die Eigenzustände. Übergänge von einem Zustand in einen anderen widersprechen dem Energieerhaltungssatz und sind dementsprechend verboten.

In einem elektromagnetischen Feld sind die Eigenfunktionen ψ_M^m dagegen nicht mehr stationär. Vielmehr tauschen Molekül M und Strahlungsfeld S Energie aus, so daß die Eigenzustände des Gesamtsystems Linearkombinationen aus Produktfunktionen der Teilsysteme sind:

$$\Psi_{MS}(t) = \sum_{ms} c_{ms}(t) \cdot \psi_M^m \cdot \varphi_S^s \quad 2.2$$

Im allgemeinen beginnt die Wechselwirkung zu einem Zeitpunkt t_0 , an welchem sich das Molekül in einem Eigenzustand $|a\rangle$ befindet. Gleichung 2.2 schreibt man dann zweckmäßiger unter Verwendung des Zeitentwicklungsoperators $U[30]$:

$$\Psi_{MS}(t) = U(t, t_0) \cdot |a\rangle \cdot \varphi_S^0 \quad 2.2a$$

Nach Beendigung der Wechselwirkung befindet sich das Molekül in einem Gemisch von Eigenzuständen. Die Wahrscheinlichkeit, es nun in einem bestimmten Zustand $|b\rangle$ anzutreffen, ist

$$W_{a \rightarrow b} = |\langle b | U(t, t_0) | a \rangle|^2 =: U_{ab}^2 \quad 2.3$$

Der Zeitentwicklungsoperator U wird störungstheoretisch entwickelt: [32]

$$U(t) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_0^t H_W(t_1) dt_1 - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t \int_0^{t_1} H_W(t_1) H_W(t_2) dt_2 dt_1 \dots$$

Den Wechselwirkungsoperator H_W erhält man, indem man im Hamiltonoperator des Moleküls die Impulse P_i durch die modifizierten Impulse π_i austauscht, die den Coulomb- und Lorentz-Kräften des Feldes auf die Elektronen Rechnung tragen:

$$P_i \longrightarrow \pi_i = P_i - \frac{q_i}{c} \cdot \underline{A}(\underline{r})$$

$$\underline{A}(\underline{r}) = \sum_{\omega} \underline{e}_{\omega} \left[\frac{\hbar c}{V \omega} \right]^{1/2} [a_{\omega}^- \cdot e^{i \underline{k} \underline{r}} + a_{\omega}^+ \cdot e^{-i \underline{k} \underline{r}}]$$

2.5

q_i Ladungen
 a_{ω}^{\pm} Erzeuger- und Vernichter-
 Operatoren des Feldes

Das führt zu dem Resultat [32]:

$$H_W = - \frac{e}{mc} \underline{p} \cdot \underline{A} + \frac{e^2}{2mc^2} \underline{A} \cdot \underline{A} \quad 2.6$$

Der Störoperator zerfällt also in zwei Anteile, von denen der $\underline{p} \cdot \underline{A}$ -Term linear, der $\underline{A} \cdot \underline{A}$ Term quadratisch in den Erzeuger- und Vernichteroperatoren des Feldes ist. Der erste Term trägt deshalb in zweiter Ordnung zum Zweiphotonenprozeß bei, der $\underline{A} \cdot \underline{A}$ -Term in erster Ordnung.

Im Rahmen der Dipolnäherung:

$$e^{ikL} = 1 + ikL + \dots \approx 1 \quad 2.7$$

verschwindet aber der Beitrag des A·A-Terms für Übergänge, die nicht zum Ausgangszustand zurückführen.

Die Ausführung der zweiten Ordnung Störungstheorie mit dem pA-Operator liefert für den Wirkungsquerschnitt der Zweiphotonenabsorption folgenden Ausdruck: [34, 35]

$$\sigma^{ab} = \left(\frac{e}{m} \right)^4 \cdot \frac{4\pi^2 g(\omega_1 + \omega_2)}{c^2 \omega_1 \omega_2} |\underline{e}_1 \underline{M} \cdot \underline{e}_2|^2$$

$$M_{\alpha\beta}^{ab} = \sum_k \left[\frac{P_{ak}^\alpha \cdot P_{kb}^\beta}{E_{ak} - \hbar\omega_1} + \frac{P_{ak}^\beta \cdot P_{kb}^\alpha}{E_{ak} - \hbar\omega_2} \right] \quad 2.8$$

$$E_{ak} = E_k - E_a \quad \underline{P}_{ak} = \langle a | \sum_i \underline{p}_i | k \rangle$$

Der Summationsindex k durchläuft sämtliche Eigenzustände des Moleküls, also auch den Anfangszustand a und den Endzustand b. Die Beiträge dieser beiden Zustände verschwinden aber, da für stationäre Zustände der Erwartungswert des Impulses P_{aa} verschwindet.

Die Matrixelemente des Impulsoperators lassen sich mit der Beziehung [36]:

$$\underline{P}_{ab} = \frac{i m}{e} \cdot E_{ab} \underline{R}_{ab} \quad 2.9$$

in die meist leichter zugänglichen Matrixelemente des Dipoloperators überführen. Der Zweiphotonenquerschnitt nimmt dann die folgende Form an [24, 26]:

$$\delta^{ab} = \frac{(2\pi e)^4 \cdot g(\omega_1 + \omega_2)}{\hbar \omega_1 \cdot \hbar \omega_2} |\underline{e}_1 \cdot \underline{\tilde{S}} \cdot \underline{e}_2|^2$$

2.10

$$S_{\alpha\beta}^{ab} = \sum_k \left[\frac{R_{ak}^\alpha \cdot R_{kb}^\beta}{E_{ak} - \hbar \omega_1} + \frac{R_{ak}^\beta \cdot R_{kb}^\alpha}{E_{ak} - \hbar \omega_2} \right] \cdot E_{ak} \cdot E_{kb}$$

Der Faktor $E_{ak} \cdot E_{kb}$ wächst mit steigendem k stark an und verleiht damit den Beiträgen höherer Zwischenzustände zunehmend höheres Gewicht. In Fällen, in denen die Summe nicht analytisch ausgeführt werden kann, wird man daher schlechte Konvergenz erwarten. Diese Voraussage wurde bei der numerischen Überprüfung bestätigt. (Anhang II).

Durch eine Transformation läßt sich aber eine wesentlich besser konvergierende Darstellung finden: Bildet man das Matricelement des Kommutators:

$$[R^\alpha, P^\beta] = i\hbar \delta_{\alpha\beta} \quad 2.11$$

zwischen den Eigenzuständen a und b unter Einschiebung des Einheitsoperators:

$$\hat{1} = \sum_k |k\rangle \langle k| \quad 2.12$$

so erhält man:

$$\sum_k (R_{ak}^\alpha P_{kb}^\beta - P_{ak}^\beta R_{kb}^\alpha) = i\hbar \delta_{\alpha\beta} \delta_{ab} \quad 2.13$$

Und mit Gleichung 2.9 :

$$\sum_k (R_{ak}^\alpha R_{kb}^\beta \cdot E_{kb} - R_{ak}^\beta R_{kb}^\alpha \cdot E_{ak}) = \frac{e}{m} \hbar \delta_{\alpha\beta} \delta_{ab} \quad 2.14$$

In analoger Weise erhält man aus dem Kommutator

$[R^\alpha, R^\beta] = 0$ den Ausdruck:

$$\sum_k (R_{ak}^\alpha R_{kb}^\beta - R_{ak}^\beta R_{kb}^\alpha) = 0 \quad 2.15$$

Multipliziert man Gl. 15 mit $\hbar\omega_1$ und addiert zu Gl. 2.14 so folgt:

$$\begin{aligned} \sum_k (R_{ak}^\alpha R_{kb}^\beta (E_{kb} + \hbar\omega_1) + R_{ak}^\beta R_{kb}^\alpha (E_{ka} - \hbar\omega_1)) = \\ 2.16 \\ = \frac{e}{m} \hbar \delta_{\alpha\beta} \delta_{ab} \end{aligned}$$

Aus der Energieerhaltung leitet man ab:

$$E_{bk} + E_{ka} = \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 \quad 2.17$$

$$(E_{ka} - \hbar\omega_2) \cdot (E_{ka} - \hbar\omega_1) = \hbar\omega_1 \cdot \hbar\omega_2 - E_{ak} \cdot E_{kb} \quad 2.18$$

Damit kann man Gl. 2.16 schließlich umordnen:

$$\begin{aligned} \sum_k (\hbar\omega_1 \cdot \hbar\omega_2 - E_{ak} \cdot E_{kb}) \cdot \left[\frac{R_{ak}^\alpha R_{kb}^\beta}{E_{ak} - \hbar\omega_1} + \frac{R_{ak}^\beta R_{kb}^\alpha}{E_{ak} - \hbar\omega_2} \right] = \\ 2.19 \\ = \frac{e}{m} \hbar \delta_{\alpha\beta} \delta_{ab} \end{aligned}$$

Wenn also δ_{ab} verschwindet, kann man in Gleichung 2.10 das Produkt $E_{ak} \cdot E_{kb}$ durch das Produkt der Photonenenergien $\hbar\omega_1 \cdot \hbar\omega_2$ ersetzen. Damit erhalten wir schließlich für den Zweiphotonenquerschnitt [37-39]:

$$\delta^{ab} = \frac{(2\pi e)^4}{\hbar^2 c^2} \cdot g(\omega_1 + \omega_2) \cdot \hbar\omega_1 \cdot \hbar\omega_2 \cdot |\underline{e}_1 \underline{S} \underline{e}_2|^2$$

2.20

$$S_{\alpha\beta}^{ab} = \sum_k \left[\frac{R_{ak}^\alpha R_{kb}^\beta}{E_{ak} - \hbar\omega_1} + \frac{R_{ak}^\beta R_{kb}^\alpha}{E_{ak} - \hbar\omega_2} \right]$$

Durch die mit zunehmendem k steigenden Energienenner konvergiert diese Summe wesentlich besser als Gl. 2.10. In diesem Fall ist es aber notwendig, auch a und b in die Summe über k einzubeziehen. Andernfalls begeht man einen Fehler:

$$\Delta S_{\alpha\beta}^{ab} = \frac{1}{\hbar\omega_1} R_{ab}^{\beta} (R_{bb}^{\alpha} - R_{aa}^{\alpha}) + \frac{1}{\hbar\omega_2} R_{ab}^{\alpha} (R_{bb}^{\beta} - R_{aa}^{\beta}) \quad 2.21$$

Dieser Fehler wird dann besonders groß, wenn der angeregte Zustand ein großes Übergangsmoment besitzt und sein Dipolmoment stark von dem des Grundzustandes abweicht. In manchen Fällen kann der Fehler über 95 % betragen. Die Resultate von Autoren, welche die unvollständige Summe benutzen [40, 41], können deshalb stark verfälscht sein.

Die Wellenfunktionen stationärer Zustände können immer reell gewählt werden. Das gleiche gilt demnach auch für die Tensorelemente von S . Einige Autoren [40] addieren aber zu den Energie-Nennern noch imaginäre Dämpfungsfaktoren $i\sqrt{}$, um Resonanzen zu vermeiden. Dies ist hier aus folgenden Gründen nicht geschehen:

- i Im Falle einer echten Resonanz ist der Formalismus, der zur Ableitung von S benutzt wurde, nicht mehr gültig.
- ii Mit Dämpfungsfaktoren sind die Formeln 2.10 und 2.20 nicht mehr äquivalent!
- iii In realistisch durchführbaren Zweiphotonenexperimenten an Molekülen muß die Energie beider Photonen deutlich unter der ersten Anregungsenergie des Moleküls liegen. Resonanzen können dann aber überhaupt nicht auftreten.

2.2. Auswahlregeln

Ein Integral über alle Koordinaten verschwindet, wenn der

Integrand nicht nach der totalsymmetrischen Darstellung der betreffenden Punktgruppe transformiert. Dies bedeutet für die Übergangsmomente, daß

$$\langle a | \underline{R} | b \rangle \neq 0 \quad 2.22$$

nur gilt, wenn

$$\Gamma_a \times \Gamma_R \times \Gamma_b = \Gamma_1 + \dots \quad 2.23$$

erfüllt ist. Geht der Zweiphotonenübergang vom Grundzustand aus, der in der Regel totalsymmetrisch ist, gilt für die Zwischenzustände $|k\rangle$ die Bedingung:

$$\Gamma_k = \Gamma_R \quad 2.24$$

Da das zweite Übergangsmoment ebenfalls nicht verschwinden soll, folgt:

$$\langle k | \underline{R} | b \rangle \neq 0 \leadsto \Gamma_b = \Gamma_R \times \Gamma_R = \Gamma_R^2 \quad 2.25$$

Die Auswahlregeln der Zweiphotonenspektroskopie sind damit die selben wie die der RAMAN-Spektroskopie.

Die spezielle Form der Tensoren S , die daraus für die einzelnen irreduziblen Darstellungen der chemisch relevanten Punktgruppen folgt, ist von McClain [42] ausführlich behandelt worden.

2.3. Statistisch verteilte Moleküle

Der Zweiphotonenquerschnitt hängt von beiden Polarisationsvektoren und der relativen Lage des Molekülkoordinatensystems zum Laborkoordinatensystem ab. Für nicht gleich orientierte Moleküle muß deshalb über die möglichen Orientierungen mit der Verteilungsfunktion gemittelt werden. Für isotrope Verteilungen, wie sie

etwa in Lösungen vorliegen, ist das Resultat dieser Mittelung [42-44] :

$$\langle \delta^{ab} \rangle = \text{const} \cdot (F \cdot \delta_F + G \cdot \delta_G + H \cdot \delta_H) \quad 2.26$$

mit:

$$\begin{aligned} \delta_F &= \text{const} / 30 \cdot \sum_{\alpha} \sum_{\beta} S_{\alpha\alpha} S_{\beta\beta}^x \\ \delta_G &= \text{const} / 30 \cdot \sum_{\alpha} \sum_{\beta} S_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta}^x \\ \delta_H &= \text{const} / 30 \cdot \sum_{\alpha} \sum_{\beta} S_{\alpha\beta} S_{\beta\alpha}^x \end{aligned} \quad 2.27$$

und:

$$\begin{aligned} F &= -|\underline{e}_1 \cdot \underline{e}_2^x|^2 + 4|\underline{e}_1 \cdot \underline{e}_2|^2 - 1 \\ G &= -|\underline{e}_1 \cdot \underline{e}_2^x|^2 - |\underline{e}_1 \cdot \underline{e}_2|^2 + 4 \\ H &= 4|\underline{e}_1 \cdot \underline{e}_2^x|^2 - |\underline{e}_1 \cdot \underline{e}_2|^2 - 1 \end{aligned} \quad 2.28$$

Die Funktionen F, G und H enthalten dabei die Information über die experimentellen Bedingungen, das heißt die relative Orientierung der Polarisationsvektoren beider Photonen zueinander. Die meßbare molekulare Information ist in den Parametern δ_F , δ_G und δ_H enthalten. Wie im Fall der Einphotonenanregung hat sich diese Information durch die isotrope Verteilung um 2/3 verringert.

Der gemittelte Zweiphotonenquerschnitt ist eine lineare Funktion der beiden experimentellen Parameter

$$x = |\underline{e}_1 \cdot \underline{e}_2^x|^2 \quad ; \quad 0 \leq x \leq 1$$

$$y = |\underline{e}_1 \cdot \underline{e}_2|^2 \quad ; \quad 0 \leq y \leq 1 \quad 2.29$$

Jedes Experiment läßt sich durch einen Punkt in der experimentellen Ebene (x,y) charakterisieren (Abb. 1):

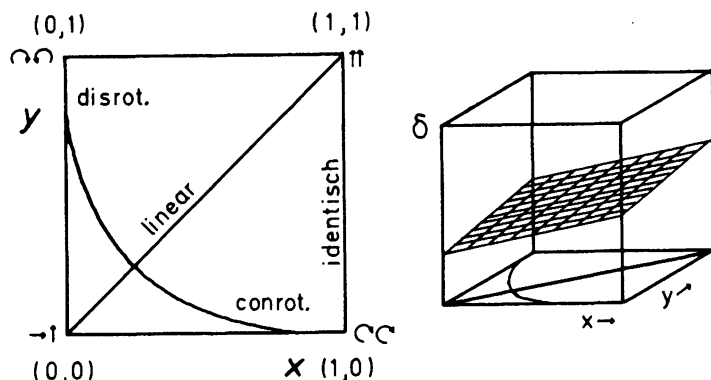


Abb. 1: Experimentelle Ebene

Durch drei Messungen an linear unabhängigen Punkten dieser Ebene lassen sich die drei Parameter δ_F, δ_G und δ_H bestimmen. Weitere Messungen können zur Kontrolle dienen [44].

Haben beide absorbierten Photonen die gleiche Energie, geht noch einmal 1/3 der Information verloren. Der Tensor $\underline{\underline{s}}$ wird in diesem Fall symmetrisch und δ_G wird gleich δ_H .

Zur Bestimmung der verbleibenden zwei Parameter genügen demnach zwei Experimente bei verschiedener Polarisierung. Entstammen beide Photonen derselben Quelle, so werden die optimalen Experimente bei linearer und zirkularer Pola-

risation durchgeführt:

$$\delta_{\uparrow\uparrow} = 2\delta_F + 4\delta_G \quad 2.30$$

$$\delta_{\uparrow\downarrow} = -2\delta_F + 6\delta_G$$

Diese beiden Messungen zeigen auf der "experimentellen Ebene" den größtmöglichen Abstand. An Stelle von $\delta_{\uparrow\downarrow}$ kann als zweiter Parameter auch der Polarisationsgrad Ω bestimmt werden:

$$\Omega = \frac{\delta_{\uparrow\downarrow}}{\delta_{\uparrow\uparrow}} \quad 2.31$$

Diese dimensionslose Größe ist in vielen Fällen durch die Symmetrie des angeregten Zustandes determiniert und kann deshalb leicht als Symmetrie-Indikator interpretiert werden [45]. Da δ_F, δ_G und $\delta_{\uparrow\downarrow}$ positive Größen sind, ergeben sich für Ω die Extremwerte:

$$0 \leq \Omega \leq 3/2 \quad 2.32$$

Folgende Spezialfälle lassen sich ableiten:

- i Der obere Extremwert wird erreicht, wenn die Spur von S verschwindet. Dies ist immer dann der Fall, wenn der angeregte Zustand nicht nach x^2, y^2 oder z^2 transformiert. Dies tritt in einer ganzen Reihe von Punktgruppen auf (so z.B. in $D_2, D_4, C_{2v}, C_{4v}, D_{2h}, T$ und O), in denen der Tensor S entweder nur Diagonal- oder nur Außendiagonalterme hat.
- ii Enthält der Tensor nur Diagonalterme, die alle gleich groß sind, erreicht der Polarisationsgrad seinen anderen Extremwert $\Omega = 0$. Aus Symmetriegründen tritt dieser Fall in der totalsymmetrischen Darstellung der Tetraeder- und Oktaedergruppen ein [42]. Moleküle aus diesen Gruppen sind aber bisher noch nicht vermessen worden. In weniger symmetrischen Gruppen kann dieser Fall nur durch Zufall eintreten. Dies ist aber

sehr unwahrscheinlich und bis jetzt noch nicht beobachtet worden.

- iii Dominiert ein Diagonalelement alle übrigen Tensor-elemente, erreicht Ω den Wert $2/3$. Dieser Fall scheint relativ häufig zu sein, denn vor allem in Molekülen mit einer langen Achse wurde oft $\Omega = 0.7$ gemessen
- iv In planaren Systemen gilt für die $\pi \rightarrow \pi^*$ Anregungen $S_{xz}=S_{yz}=0$, wenn als Molekülebene die xy-Ebene definiert wird. Außerdem ist S_{zz} nahezu Null. In diesem Fall ist der niedrigste mögliche Polarisationsgrad $\Omega = 1/4$, und zwar wenn gilt:

$$S_{xx}=S_{yy} \quad ; \quad S_{xy}=S_{zz}=0 \quad 2.33$$

Auch Werte nahe an diesem Grenzwert sind beobachtet worden (vergl. z.B. Acenaphthen, Kap.9).

2.4. Zweistufenanregung

Neben den bisher diskutierten Zweiphotonenübergängen, in denen beide Quanten in einem Elementarakt absorbiert wurden, sind auch Mechanismen denkbar, die in zwei Stufen verlaufen. Ein solcher Mechanismus unter Beteiligung eines Triplett-Zustandes wird z.B. von Mikami und Ito zur Interpretation ihres Zweiphotonenspektrums des Naphthalins postuliert [46]. Ein solcher Prozeß sollte ebenfalls quadratisch von der Laserleistung abhängen, und so stellt sich die Frage, wie man ihn experimentell von einem echten Zweiphotonenprozeß unterscheidet.

Eine Möglichkeit liefert die Messung des Polarisationsgrades. Der Querschnitt für einen solchen Prozeß ist nämlich gleich dem Produkt der beiden Querschnitte der Einzelprozesse, die wiederum das Skalarprodukt des Übergangsmomentes mit dem Polarisationsvektor enthalten:

$$\sigma = \text{const} \cdot (\underline{e}_1 \cdot \underline{R}_{ak})^2 \cdot (\underline{e}_2 \cdot \underline{R}_{kb})^2 \quad 2.34$$

Mittelt man diesen Ausdruck über alle Orientierungen des Moleküls im Raum, so sind zwei Fälle zu unterscheiden:

- i Das Molekül hat zwischen beiden Anregungen Gelegenheit, durch Rotation die durch die erste Anregung erlangte Anisotropie der Probe zu equilibrieren. In diesem Fall muß für beide Prozesse einzeln gemittelt werden, und das Resultat lautet:

$$\begin{aligned} \langle \sigma \rangle &= \text{const} \cdot \langle (\underline{e}_1 \cdot \underline{R}_{ak})^2 \rangle \cdot \langle (\underline{e}_2 \cdot \underline{R}_{kb})^2 \rangle \\ &= \text{const} / 9 \cdot |\underline{R}_{ak}|^2 \cdot |\underline{R}_{kb}|^2 \end{aligned} \quad 2.35$$

Der Wirkungsquerschnitt dieser Prozesse ist völlig unabhängig von der Polarisierung der Photonen. Der Polarisationsgrad beträgt also $\Omega = 1.0$.

- ii Bleibt das Molekül dagegen in seiner Lage fixiert, wirkt die zweite Anregung auf eine anisotrope Probe, und der Gesamtausdruck muß gemittelt werden:

$$\begin{aligned} \langle \sigma \rangle &= \text{const} \cdot \langle (\underline{e}_1 \cdot \underline{R}_{ak})^2 (\underline{e}_2 \cdot \underline{R}_{kb})^2 \rangle \\ &= \text{const} \cdot \langle (\underline{e}_1 \cdot \underline{\underline{R_{ak} \otimes R_{kb}}}) \cdot \underline{e}_2 \rangle^2 \end{aligned} \quad 2.36$$

Dies ist äquivalent zum Mittelungsproblem des echten Zweiphotonenprozesses, wenn man die Tensorelemente $S^{\alpha\beta}$ durch die Produkte $R_{ak}^\alpha \cdot R_{kb}^\beta$ ersetzt. Für die drei molekularen Parameter findet man dann:

$$\begin{aligned} \tilde{\delta}_F &= \text{const} / 30 \cdot (\underline{R}_{ak} \cdot \underline{R}_{kb})^2 \\ &= \text{const} / 30 \cdot |\underline{R}_{ak}|^2 \cdot |\underline{R}_{kb}|^2 \cdot \cos^2 \varphi \end{aligned}$$

$$\tilde{\delta}_G = \text{const} / 30 \cdot |\underline{R}_{ak}|^2 \cdot |\underline{R}_{kb}|^2 \quad 2.37$$

$$\tilde{\delta}_H = \tilde{\delta}_F$$

Dabei ist φ der Winkel zwischen den beiden Übergangsmomenten. Für den Polarisationsgrad hat dies die Konsequenz:

$$\Omega = \frac{3\delta_G + 3\delta_H - 2\delta_F}{2\delta_G + 2\delta_H + 2\delta_F} = \frac{3 + \cos^2\varphi}{2 + 4\cos^2\varphi} \quad 2.38$$

Stehen die beiden Übergangsmomente senkrecht aufeinander, erwartet man $\Omega = 3/2$. Sind sie dagegen parallel, sollte Ω gleich $2/3$ sein.

In glasartig eingefrorener Lösung sollte nun Fall ii realisiert sein, in Lösung bei Raumtemperatur dagegen Fall i. Der Polarisationsgrad müßte also als Funktion der Temperatur das oben postulierte Verhalten zeigen. In einem echten Zweiphotonenprozeß ist der Polarisationsgrad dagegen temperaturunabhängig. Aber schon mit einer einzigen Messung bei Raumtemperatur alleine läßt sich ein Zweistufenprozeß mit Sicherheit ausschließen, wenn der gemessene Polarisationsgrad signifikant von 1 verschieden ist.

Dieses Verfahren ist damit bedeutend einfacher durchzuführen als eine kürzlich veröffentlichte Methode, bei der zwei Laserpulse mit kurzem zeitlichen Abstand das selbe Probenvolumen passieren [47]. In einem echten Zweiphotonenprozeß wird durch den zweiten Puls das Signal verdoppelt. Im Zweistufenprozeß liefert aber der zweite Puls ein dreimal höheres Signal als der erste, wenn die mit dem ersten Puls angeregten Zwischenzustände entsprechend lange leben. Das Verfahren ist limitiert durch die

Lebensdauer des Endzustandes. Außerdem erfordert es die Verzögerung eines Pulses über eine Laufstrecke von ca 10 m mit anschließender exakter Fokussierung ins gleiche Probenvolumen wie der erste Puls.

3. Das CI-Verfahren

3.1. Wahl der Methode

Um das elektronische Spektrum eines Moleküls theoretisch zu beschreiben, benötigt man die Energien der niedrigsten angeregten Zustände relativ zum Grundzustand und deren Wellenfunktionen. Mit Hilfe der letzteren lassen sich die Übergangswahrscheinlichkeiten für Einphotonen- und Zweiphotonenanregung bestimmen. Darüber hinaus sind aber auch prinzipiell alle Erwartungswerte von Observablen in den angeregten Zuständen damit zugänglich, wie etwa Dipolmomente und Polarisierbarkeiten.

Zur direkten Bestimmung von Energiedifferenzen sind eine ganze Reihe von störungstheoretischen Verfahren entwickelt worden [48-59]. In der Berechnung von Ionisierungsenergien waren solche Verfahren sehr erfolgreich [48-51]. Die "ungestörten" Zustände, die man durch Entfernen eines Elektrons aus einem besetzten Orbital des Ausgangssystems erzeugt, bilden in den realen Zuständen meist den Hauptanteil. In den elektronisch angeregten Zuständen kommt es aber meist zu einem völligen Zusammenbruch dieses Einteilchenbildes. Die angeregten Zustände sind nämlich üblicherweise Linearkombinationen mehrerer Einteilchen- und Zweiteilchenanregungen mit vergleichbaren Gewichten. Eine Wahl von "ungestörten" Ausgangszuständen ist daher problematisch und die Konvergenz dieser Verfahren sehr schlecht.

Auch open-shell-SCF-Verfahren [60-64] kamen für unsere Zwecke nicht in Frage. Diese Verfahren erfordern nämlich für jeden einzelnen angeregten Zustand eine neue Iteration und liefern für jeden Zustand andere Orbitale. Daraus ergeben sich nur mit größerem Aufwand zu behebende Orthogonalitätsprobleme. Solche Verfahren sind daher meist nur für den jeweils niedrigsten Zustand einer irreduziblen Darstellung anwendbar. Außerdem werden über das Einteilchenbild hinausgehende Korrelationsenergien, die im Mittelpunkt unseres Interesses stehen, nicht erfaßt.

Die CI-Methode stellt dagegen ein lineares Variationsverfahren dar [65], das im Prinzip die exakte Lösung der nichtrelativistischen Schrödingergleichung im Rahmen der Born-Oppenheimer Näherung [66] erlaubt. Es ist nicht iterativ, erfordert also nur die einmalige Lösung eines Eigenwertproblems und liefert in einem Schritt eine Vielzahl von angeregten Zuständen, die alle orthogonal zueinander sind.

Zu diesem Zweck wird die Wellenfunktion linear in Konfigurationen entwickelt:

$$\Psi = \sum_A C_A \cdot \Phi_A \quad 3.1$$

Diese Konfigurationen sind N-Teilchenfunktionen und werden im Regelfall aus Produktfunktionen von N Einteilchenfunktionen gebildet. Hat man nämlich eine vollständige Basis von Einteilchenspinororbitalen

$$B_1 = \{ |\varphi_i\rangle \mid i = 1, 2, \dots, \infty \} \quad 3.2$$

dann ist die Menge aller daraus gebildeten N-fachen Produktfunktionen eine vollständige Basis für das N-Teilchenproblem:

$$B_N = \{ \tilde{\Phi}_A = \varphi_{A_1} \cdot \varphi_{A_2} \cdot \varphi_{A_3} \dots \varphi_{A_N} \mid \varphi_{A_i} \in B_1 \} \quad 3.3$$

Um der Anti-Symmetrisierungs-Bedingung Rechnung zu tragen [67], faßt man die aus gleichen Spinororbitalen in unterschiedlicher Reihenfolge zusammengesetzten Produktfunktionen zu Slater-Determinanten [68,69] zusammen:

$$B_N^{\text{Fermi}} = \{ \hat{\Phi}_A = \det \| \varphi_{A_1} \cdot \varphi_{A_2} \cdot \varphi_{A_3} \dots \varphi_{A_N} \|; \varphi_{A_i} \in B_1 \}$$

Da schließlich der Hamiltonoperator spinfrei ist, seine Eigenfunktionen also ebenfalls als Eigenfunktionen von S^2 und S_z darstellbar sein müssen, kann man Slaterdeterminanten mit gleichem Raumanteil, aber unterschiedli-

chem Spinanteil zu Eigenfunktionen des Spins zusammenfassen. Die verschiedenen CI-Verfahren unterscheiden sich meist in der Weise, wie diese spinadaptierten Konfigurationen dargestellt werden [70-80]. Halten wir also fest, daß eine Konfiguration ganz allgemein charakterisiert ist durch einen Satz von ganzzahligen Besetzungszahlen der Einteilchenorbitale und eine Spinfunktion, die Eigenfunktion zu S^2 und S_z ist:

$$\Phi_A = |n_1, n_2, n_3, n_4, \dots\rangle \cdot \Theta_{S^2 S_z}(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \dots, \sigma_N)$$

$$n_i = 0, 1, 2$$

3.5.

$$\sum_i n_i = N$$

Sind die Einteilchenorbitale (ohne Beschränkung der Allgemeinheit) orthogonal, so gilt dies auch für die Konfigurationen.

Eigenwerte und Koeffizienten der angeregten Zustände erhält man durch Diagonalisierung der Matrixdarstellung des Hamiltonoperators in der Basis dieser Konfigurationen:

$$C^t \cdot H \cdot C = E$$

3.6

$$H_{AB} = \langle \Phi_A | H | \Phi_B \rangle =: \langle A | H | B \rangle$$

(Konfigurationen werden im folgenden mit Großbuchstaben bezeichnet, die Einteilchenorbitale (MO's) mit lateinischen Kleinbuchstaben, die Basis der Atomorbitale mit griechischen Kleinbuchstaben.)

Den Hamiltonoperator formuliert man zweckmäßigerweise in den Erzeugern und Vernichtern der Einteilchenorbitale:

$$\hat{H} = \sum_{ij} h_{ij} a_i^\dagger a_j + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij|kl \rangle a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k$$

$$h_{ij} = \langle i | -\frac{1}{2}\Delta - \sum_K \frac{1}{r_{iK}} | j \rangle \quad 3.7$$

$$\langle ij|kl \rangle = \langle i(1) j(2) | \frac{1}{r_{12}} | k(1) l(2) \rangle$$

Da im Realfall nur Eigenwertprobleme (kleiner) endlicher Dimension behandelt werden können, muß eine Anzahl von Näherungen gemacht werden. Dadurch bedingt läßt sich der Ablauf einer CI-Rechnung in vier Abschnitte einteilen, die im Folgenden kurz zu skizzieren sind:

- i Generieren von geeigneten Einteilchenorbitalen
- ii Auswahl derjenigen Konfigurationen, welche zu den niedrigsten angeregten Zuständen die wichtigsten Beiträge liefern
- iii Aufstellung der Hamiltonmatrix (CI-Matrix) und Diagonalisierung
- iv Berechnung von spektroskopischen Konstanten (Oszillatorenstärken, Zweiphotonenquerschnitte) und Eigenschaften der angeregten Zustände (Dipolmomente, Polarisierbarkeiten, Ladungsdichten, Bindungsordnungen..)

3.2. Einteilchen-Spinorbitale

In der überwiegenden Zahl der Fälle verwendet man zur Beschreibung molekularer Probleme Basisfunktionen, die an den einzelnen Atomen des Moleküls zentriert sind. Diese Atomorbitale umfassen die ganz oder teilweise gefüllten Schalen der Atome nach dem Aufbauprinzip. Zur Beschreibung diffuser angeregter Zustände ist es in den meisten Fällen erforderlich, diese Basis mit über der Valenz-

schale liegenden sog. Polarisationsfunktionen und Rydbergorbitalen zu augmentieren [z.B. 13]. Nur in seltenen Ausnahmefällen werden zwischen den Zentren lokalisierte [80a] oder bizentrische [80b] Basisorbitale verwendet.

Eine Ausführung der CI-Methode auf diesen Atomorbitalen führt zur VB (Valence-bond)-Methode [81,82]. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß auf Grund der vielen einfach besetzten äquivalenten Orbitale sehr viele Konfigurationen nahezu gleicher Energie resultieren, die alle berücksichtigt werden müssen. Zur Berechnung von Grundzuständen findet dieses Verfahren daher noch in begrenztem Umfang Verwendung, dagegen sehr selten und nur bei sehr kleinen Problemen für Anregungsenergien [83].

Im Regelfall verwendet man als Einteilchenorbitale Molekülorbitale (MO's), die aus den Atomorbitalen linearkombiniert werden:

$$|i\rangle = \sum_{\mu} c_{\mu i} |\mu\rangle \quad 3.8$$

Die optimale Konvergenz des CI-Verfahrens erhält man mit den sogenannten natürlichen Orbitalen [84-86], doch sind diese nur mit großem Aufwand zugänglich. In den letzten Jahren sind eine Reihe von MCSCF-Algorithmen entwickelt worden [87-91], die in einem nichtlinearen Variationsverfahren gleichzeitig Orbital- und CI-Koeffizienten optimieren. Die natürlichen Orbitale sind aber für verschiedene angeregte Zustände verschieden. Außerdem sind sie nicht notwendig orthogonal und symmetrieadaptiert.

Sehr viel leichter zugänglich sind die SCF-Orbitale [92]. Diese sind definiert durch diejenige Slater-Determinante, welche den Grundzustand des Moleküls optimal repräsentiert. Vor allem in closed-shell-Systemen beschreibt diese Determinante den Grundzustand meist so gut, daß dieser in einer

nachfolgenden CI-Rechnung zu über 90 % aus dieser Determinante besteht. In Analogie zu den Atomspektren erwartet man daher, daß die einfach angeregten Konfigurationen, in denen ein Elektron aus einem besetzten in ein virtuelles Orbital angehoben wird, die größten Beiträge zu den niedrig liegenden angeregten Zuständen liefern. Die Beiträge von zweifach und höher angeregten Konfigurationen sollten entsprechend kleiner sein.

Man erwartet also, daß sich die Konfigurationen leicht nach zunehmender Wichtigkeit generieren und ordnen lassen. Dies ist von großem Nutzen für die Auswahl der Konfigurationen, die als Basis für die CI-Rechnung verwendet werden sollen.

Zweckmäßigerweise wählt man die SCF-Orbitale in ihrer kanonischen Form, da diese nach den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe des Moleküls transformieren [93]. Die Konfigurationen gehören dann ebenfalls zu irreduziblen Darstellungen (oder lassen sich im Falle von Punktgruppen mit entarteten Darstellungen in solche überführen), so daß sich das CI-Problem für die einzelnen irreduziblen Darstellungen separieren läßt. Auf diese Weise kann effektiv eine wesentlich größere Konfigurationenzahl berücksichtigt werden.

3.3. Selektion der Konfigurationenbasis

Die verwendete Konfigurationenbasis läßt sich nach verschiedenen Kriterien zusammenstellen:

1. Ausgehend von der SCF-Determinanten erhält man durch Generieren der einfach, zweifach usw.-angeregten Konfigurationen eine bereits bezüglich der Energie (Diagonalelement des Hamilton-Operators) vorsortierte Konfigurationenliste. Sieht man als Kriterium für die Wichtigkeit einer Konfiguration zunächst deren Energie an, so gelangt man zur energieselektierten Basis,

indem man die Konfigurationen nach steigender Energie sortiert und die vorgegebene Anzahl der niederenergetischsten Konfigurationen berücksichtigt.

- ii Noch einfacher ist eine Basis über Grenzorbitale zu generieren. Dazu verwendet man alle Konfigurationen eines bestimmten Anregungstyps, die sich aus einer vorgegebenen Zahl von virtuellen und besetzten Orbitalen bilden lassen. Für solche Basen wird in dieser Arbeit die Nomenklatur

$$\begin{array}{l} \text{SCI } (N_o \times N_v) \\ \text{SDCI } (N_o \times N_v, M_o \times M_v) \end{array} \quad 3.9$$

verwendet. Eine SDCI (7x7, 3x3)-Rechnung enthält z.B. alle Einfachanregungen aus den 7 obersten okkupierten in die 7 niedrigsten virtuellen Orbitale sowie alle Doppeltanregungen aus den entsprechenden drei obersten und niedrigsten Orbitalen.

Im Singulett-Fall resultieren daraus 95 spinadaptierte Konfigurationen. Dieser Basissatz ist im allgemeinen deutlich verschieden von einem SDCI (95) energieselektierten Basissatz, wie man in Abb. 2 an einem Beispiel sieht.

Nach Grenzorbitalen selektierte CI-Basen neigen dazu, den Einfluß von doppelt angeregten Konfigurationen auf bestimmte Anregungen zu überschätzen. Energieselektierte CI-Basen liefern eine wesentlich ausgewogenere Beschreibung (siehe auch die Anhänge I und IV). In Punktgruppen mit entarteten Orbitalen haben solche Basen aber den großen Vorteil, daß sie auf einfache Weise einen Symmetriebruch verhindern.

- iii Erweitert man eine CI-Basis um eine Konfiguration, kann man den Einfluß dieser Konfigurationen auf die Eigenwerte der ursprünglichen CI-Matrix störungstheoretisch abschätzen:

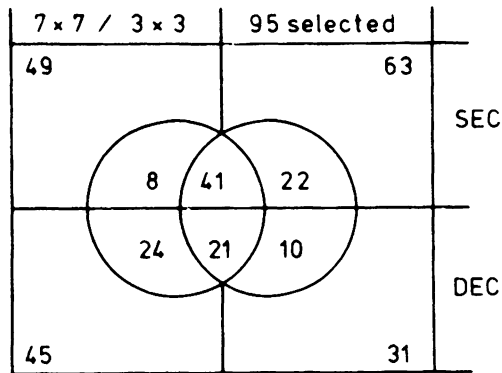


Abb. 2: Vergleich der energieselektierten CI-Basis mit einer über Grenzorbitale bestimmten gleicher Länge.

$$\Delta E = \frac{|\langle \Psi | \hat{H} | \Phi_A \rangle|^2}{E_\Psi - E_A} \quad 3.10$$

Diese Größe kann deshalb ebenfalls als Auswahlkriterium dienen. In der Praxis betrachtet man die Kopplung mit den im Zustand Ψ enthaltenen Hauptkonfigurationen, die man in einer CI-Rechnung kleiner Dimension (NCI ≈ 50) erhält [94].

Die Konfigurationen mit den stärksten Beiträgen zu den gewünschten Zuständen werden dann gesucht und in die CI-Basis mit einbezogen. Da von energetisch hoch liegenden Konfigurationen auf Grund des Energie-Nenners kleine Beiträge erwartet werden, kann man hoffen, diese Konfigurationen im unteren Teil der energieselektierten Liste zu finden.

- iv Ein weiteres Auswahlkriterium läßt sich nutzen, wenn das

betrachtete molekulare System Symmetrieelemente aufweist. Da nur Konfigurationen zur selben irreduziblen Darstellung miteinander mischen [95], lassen sich aus der Konfigurationenliste alle Konfigurationen mit nicht gewünschten irreduziblen Darstellungen eliminieren. Zur Berechnung spektroskopischer Konstanten benötigt man in der Regel alle niedrig liegenden Zustände, so daß für diesen Zweck Symmetrieselektion nur in Ausnahmefällen anwendbar ist (z.B. $\pi\pi^*$ Anregungen in planaren Molekülen). Zur Abschätzung der Konvergenz der CI-Entwicklung ist dieses Verfahren aber sehr wertvoll.

3.4. Matricelemente

Bezogen auf den SCF-Zustand $|0\rangle$ als Vakuumzustand haben die einfach und zweifach angeregten Slaterdeterminanten die Form:

$$|k \sigma' \rangle_i = a_{k\sigma'}^+ \cdot a_{i\sigma} |0\rangle \quad 3.11$$

$$|k \sigma'_1 \sigma'_2 \rangle_{ij} = a_{k\sigma'_1}^+ \cdot a_{l\sigma'_2}^+ \cdot a_{i\sigma_1} \cdot a_{j\sigma_2} \cdot |0\rangle \quad 3.12$$

Da die Eigenzustände zu gleichem Gesamtspin S , aber verschiedenem M_S entartet sind, genügt es, nur Slaterdeterminanten mit $M_S=0$ zu berücksichtigen. Aus diesen müssen die spinadaptierten Konfigurationen mittels der Clebsch-Gordon-Koeffizienten [96] linear kombiniert werden.

Für einfach angeregte Konfigurationen ist das Resultat eindeutig:

$$|k; S0\rangle_i = 1/\sqrt{2} \left\{ |k \beta \rangle_i + (-1)^S |k \alpha \rangle_i \right\} \quad 3.13$$

In zweifach angeregten Konfigurationen sind mehrere Kopplungsfälle möglich, wenn mehr als zwei Orbitale halb gefüllt sind. Im hier benutzten Verfahren wurde das pp-hh-Schema gewählt, in welchem die Spins der beiden "Löcher" und der beiden "Teilchen" zunächst zum Spin S' bzw. S'' gekoppelt werden. Aus diesen wird in einem zweiten Schritt der Gesamtspin gekoppelt.

Das Resultat ist jüngst von Paldus, Adams und Cizek (1977) in geschlossener Form angegeben worden und lautet in unserer Nomenklatur:

$$|kl; S0\rangle = \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \sum_{\sigma'_1 \sigma'_2} f_{S,S',S''}(\sigma_1 \sigma_2 \sigma'_1 \sigma'_2) \times |k\sigma'_1 \sigma'_2 \rangle_{i\sigma_1 j\sigma_2}$$

$$f_{S,S',S''} = \left[\frac{2S+1}{(2S''+1) \cdot (1+\delta_{ij}) \cdot (1+\delta_{kl})} \right]^{1/2} \times \quad 3.14$$

$$\sum_{\sigma_0 \sigma_u} \langle \frac{1}{2} \sigma_2 \frac{1}{2} \sigma_1 | S' \sigma_u \rangle \cdot \langle \frac{1}{2} \sigma'_1 \frac{1}{2} \sigma'_2 | S'' \sigma_0 \rangle \cdot \langle S0, S' \sigma_u | S'' \sigma_0 \rangle$$

Die numerischen Werte der Funktion f sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Slaterdeterminante								
			-	+	-	+	+	-
			-	+	+	-	-	+
			-	+	-	+	-	+
S	S'	S''	-	+	+	-	+	-
0	0	0	0	0	-1/2	-1/2	1/2	1/2
0	1	1	1/√3	1/√3	√3/2	√3/2	√3/2	√3/2
1	0	1	0	0	1/2	-1/2	-1/2	1/2
1	1	0	0	0	1/2	-1/2	1/2	-1/2
1	1	1	1/√2	-1/√2	0	0	0	0
2	1	1	1/√6	1/√6	-1/√6	-1/√6	-1/√6	-1/√6

Tab. 1: Koeffizienten der Slaterdeterminanten in den spinadaptierten doppelt angeregten Konfigurationen.

Mit Hilfe dieser Darstellung gelingt es denselben Autoren, die Matricelemente des Hamiltonoperators in geschlossener Form darzustellen. Dies ist ein großer Vorteil gegenüber früheren Darstellungen, in denen oft bis zu 28 verschiedene Fälle unterschieden werden mußten [97-100]. Zur Programmierung ist die von Paldus et.al. angegebene Formel allerdings ziemlich ungünstig, da meist nur wenige Beiträge in den dort benutzten Mehrfachsummen nicht verschwinden. Es wurde deshalb ein Rechenschema entwickelt, in welchem die nicht verschwindenden Beiträge schnell erkannt werden. Zusätzlich werden Index-Symmetrien ausgenutzt, so daß eine Doppelberechnung von Integralen bei Indexgleichheit vermieden wird. Dieses Schema lehnt sich an ein früher von Cizek [101] für den Singulett-Fall gegebenes an, berücksichtigt aber zusätzlich alle Vorteile, die aus der Index-Ungleichung

$$i \leq j \leq k \leq l \quad 3.15$$

resultieren. Diese läßt sich ohne Beschränkung der Allgemeinheit bereits bei der Generierung der Konfigurationen realisieren.

Die Formeln für alle CI-Matricelemente zwischen einfach und zweifach angeregten Singulett-, Triplet- und Quintet-Konfigurationen lauten:

$$\langle 0 | \hat{H} | 0 \rangle = E_0 \quad 3.16$$

$$\langle 0 | \hat{H} - E_0 | i^k s \rangle = \sqrt{2} \cdot F_{ik} \cdot \delta_{s0} \quad 3.17$$

$$\langle 0 | \hat{H} - E_0 | i^k j^l s \rangle_{s'}^{s'} = -N \delta_{s0} \cdot \delta_{s's} \sqrt{2S'+1} \cdot (\langle ij || k \rangle + (-1)^{S'} \langle ij | kl \rangle)$$

$$\langle i^k, \tilde{s} | \hat{H} - E_0 | j^l, s \rangle = \delta_{s\tilde{s}} \cdot [\delta_{ij} F_{kl} - \delta_{kl} F_{ij} + \quad 3.19$$

$$2\langle ij | kl \rangle \cdot \delta_{s1} - \langle i || jk \rangle]$$

$$\langle \tilde{S}^{kl}_{ij}, \hat{S} \hat{H} - E_0 |_{rs}^{mn}, \tilde{S} \rangle_{\tilde{S}}^{\tilde{S}''} = \tilde{N} \cdot \tilde{W} \cdot \delta_{\tilde{S} \tilde{S}} \cdot \sum_{ab}^3 X_{0a} \cdot X_{ab} \cdot X_{b0} \quad 3.20$$

$$\langle \tilde{S}^{kl}_{ij}, \hat{S} \hat{H} - E_0 |_{rs}^{mn}, \tilde{S} \rangle_{\tilde{S}}^{\tilde{S}''} = \tilde{N} \cdot N \cdot \delta_{SS} \cdot \sum_{ab}^6 Y_{0a} \cdot Y_{ab} \cdot Y_{b0} \quad 3.21$$

Die Terme Y_{ab} und X_{ab} sind aus den Tabellen 2 und 3 zu entnehmen. Nur diejenigen Terme Y_{ab} müssen bestimmt werden, für welche die Kronecker-Terme Y_{0a} und Y_{b0} nicht verschwinden. Analoges gilt für die X-Matrix. In den meisten Fällen bleibt nur ein einziges Fock-Matrixelement und ein Zweielektronenintegral übrig.

Matrixelemente von Einteilchenoperatoren:

$$\hat{A} = \sum_{ij\sigma} A_{ij} \cdot a_{i\sigma}^{\dagger} \cdot a_{j\sigma} \quad 3.22$$

sind in diesem Schema ebenfalls leicht zugänglich. Zu diesem Zweck müssen in den Formeln für die Matrixelemente des Hamiltonoperators nur die Fockmatrixelemente durch die Matrixelemente des Operators A ersetzt werden. Die Zweielektronenintegrale werden gestrichen:

$$\begin{aligned} F_{ij} &\longrightarrow A_{ij} \\ \langle ij | kl \rangle &\longrightarrow 0 \end{aligned} \quad 3.23$$

Auf diese Weise werden Dipolmomente, Übergangsmomente und Dichtematrizen bestimmt.

3.5. Das Eigenwertproblem

Ist die CI-Matrix klein genug, um ganz im Arbeitsspeicher des Computers Platz zu finden, so läßt sich eine vollständige Diagonalisierung durchführen. Die beiden meist ver-

wendeten Algorithmen stammen von Jakobi [102] bzw. Householder und Givens [103]. Für beide Verfahren sind optimierte Programme erhältlich [104, 105]. Ein besonderer Vorteil des Householder-Givens-Verfahrens liegt in der vorgeschalteten Transformation der Matrix in Tridiagonalform, wodurch es möglich wird, die Eigenvektoren auf dem ursprünglichen Platz der CI-Matrix zu erzeugen. Mit Hilfe dieses Verfahrens konnten auf der zur Verfügung stehenden Rechenanlage CI-Probleme bis zur Ordnung $NCI=300$ behandelt werden.

Zur Behandlung noch größerer Probleme kann man zwei verschiedene Wege einschlagen, je nachdem, ob man eine exakte oder eine näherungsweise Lösung sucht.

Ein praktikables Verfahren zur exakten Berechnung der niedrigsten Eigenwerte und der zugehörigen Eigenvektoren muß folgende Bedingungen erfüllen:

- i Die CI-Matrix, die auf einem externen Speichermedium gehalten werden muß, muß seriell abgearbeitet werden. Die Matrixelemente müssen also so angeordnet werden können, daß sie sich in der selben Reihenfolge befinden, in der sie benötigt werden.
- ii Die CI-Matrix darf im Laufe des Verfahrens nicht verändert werden.

Die ersten Algorithmen dieser Art gestatteten zunächst nur die Berechnung des untersten Eigenwertes [106-108], doch wurde bald auch die Berechnung von weiteren Eigenwerten möglich [109, 110]. Der zur Zeit beste Algorithmus stammt von Davidson [111], und wurde inzwischen von Butscher und Kammer [112] auf die direkte Bestimmung höherer Eigenwerte ausgeweitet.

Ausgangspunkt für näherungsweise Lösungen des CI-Problems ist die Tatsache, daß sich die CI-Matrix in einen Teil

	0	1	2	3
0	X	$\delta_{km} \cdot (1 + \delta_{mn})$	$\delta_{kn} \cdot (1 - \delta_{mn})$	1
1	$\delta_{ir} \cdot (1 + \delta_{rs})$	$C_1^1 \cdot F_{sn}$	$C_1^2 \cdot F_{sm}$	$C_1^1 \langle ks mn \rangle$ $C_1^2 \langle ks nm \rangle$
2	$\delta_{is} \cdot (1 - \delta_{rs})$	$C_2^1 \cdot F_{rn}$	$C_2^2 \cdot F_{rm}$	$C_2^1 \langle kr mn \rangle$ $C_2^2 \langle kr nm \rangle$
3	-1	$C_1^1 \langle rs in \rangle$ $C_2^1 \langle rs ni \rangle$	$C_1^2 \langle rs im \rangle$ $C_2^2 \langle rs mi \rangle$	0

$$C_a^b = (-1)^{a \cdot S' + b \cdot S''}$$

$$D = \delta_{S' \tilde{S}'} \cdot \delta_{S'' \tilde{S}''}$$

$$A_a^b = -D \cdot C_a^b$$

$$C_{a,c}^{b,d} = C_a^b \cdot \tilde{C}_c^d \cdot W \cdot \tilde{W}$$

$$W = -\sqrt{1/2} \cdot [-(3 - 1/2 S(S+1))]^{1/2}]^{S' S''}$$

$$N = [(1 + \delta_{ij})(1 + \delta_{kl})]^{-1/2}$$

0	1	2	3	4	5	6
Y	$\delta_{km} \cdot \delta_{ln} \cdot D$ $(1 + \delta_{kl} \cdot \delta_{mn})$	$\delta_{km} \cdot (1 + \delta_{kl})$ $(1 + \delta_{mn})$	$\delta_{kn} \cdot (1 + \delta_{kl})$ $(1 - \delta_{mn})$	$\delta_{lm} \cdot (1 - \delta_{kl})$ $(1 + \delta_{mn})$	$\delta_{ln} \cdot (1 - \delta_{kl})$ $(1 - \delta_{mn})$	1
$\delta_{ir} \cdot \delta_{js} \cdot D$ $(1 + \delta_{ij} \cdot \delta_{rs})$	0	$C_2^2 \cdot F_{ln}$	$C_2^1 \cdot F_{lm}$	$C_2^1 \cdot F_{kn}$	$C_2^2 \cdot F_{km}$	$C_2^2 \langle kl mn \rangle$ $C_2^1 \langle kl nm \rangle$
$\delta_{ir} \cdot (1 + \delta_{ij})$ $(1 + \delta_{rs})$	$-C_2^2 \cdot F_{js}$	$C_{11}^{11} \langle ls jn \rangle$ $A_2^2 \langle ls nj \rangle$	$C_{11}^{12} \langle ls jm \rangle$ $A_2^1 \langle ls mj \rangle$	$C_{11}^{21} \langle ks jn \rangle$ $A_2^1 \langle ks nj \rangle$	$C_{11}^{22} \langle ks jm \rangle$ $A_2^2 \langle ks mj \rangle$	0
$\delta_{is} \cdot (1 + \delta_{ij})$ $(1 - \delta_{rs})$	$-C_2^1 \cdot F_{jr}$	$C_{12}^{11} \langle lr jn \rangle$ $A_2^2 \langle lr nj \rangle$	$C_{12}^{12} \langle lr jm \rangle$ $A_1^1 \langle lr mj \rangle$	$C_{12}^{21} \langle kr jn \rangle$ $A_1^1 \langle kr nj \rangle$	$C_{12}^{22} \langle kr jm \rangle$ $A_1^2 \langle kr mj \rangle$	0
$\delta_{jr} \cdot (1 - \delta_{ij})$ $(1 + \delta_{rs})$	$-C_2^1 \cdot F_{is}$	$C_{21}^{11} \langle ls in \rangle$ $A_2^1 \langle ls ni \rangle$	$C_{21}^{12} \langle ls im \rangle$ $A_1^1 \langle ls mi \rangle$	$C_{21}^{21} \langle ks in \rangle$ $A_1^1 \langle ks ni \rangle$	$C_{21}^{22} \langle ks im \rangle$ $A_1^2 \langle ks mi \rangle$	0
$\delta_{js} \cdot (1 - \delta_{ij})$ $(1 - \delta_{rs})$	$-C_2^2 \cdot F_{ir}$	$C_{22}^{11} \langle lr in \rangle$ $A_2^2 \langle lr ni \rangle$	$C_{22}^{12} \langle lr im \rangle$ $A_2^1 \langle lr mi \rangle$	$C_{22}^{21} \langle kr in \rangle$ $A_2^1 \langle kr ni \rangle$	$C_{22}^{22} \langle kr im \rangle$ $A_2^2 \langle kr mi \rangle$	0
1	$C_2^2 \langle ij rs \rangle$ $C_2^1 \langle ij sr \rangle$	0	0	0	0	0

Tab. 3

wichtiger Konfigurationen H_{AA} , einen Teil weniger wichtiger H_{BB} und deren Kopplung H_{AB} einteilen läßt (Abb. 3) [113].

Unter verschiedenen Methoden, die von dieser Tatsache Gebrauch machen, erschienen zwei erst kürzlich publizierte besonders interessant zu sein.

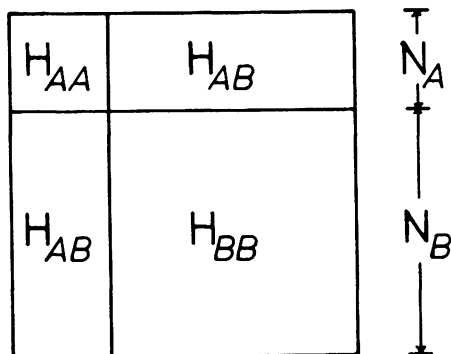


Abb. 3: Einteilung der CI-Matrix in "Haupt"- und "Neben"- Konfigurationen.

i Coope und Sabo [114] beschreiben ein Verfahren, die Matrizen H_{AA} und H_{BB} iterativ zu entkoppeln. Die Lösung des resultierenden (nicht-orthogonalen!) Eigenwertproblems liefert dann die niedrigsten Eigenwerte gleichzeitig. Allerdings läuft dieses Verfahren der oben aufgestellten Forderung bezüglich der seriellen Abarbeitung der Matrix zuwider. Eigene Versuche, den Algorithmus entsprechend abzuändern, führten zu extrem schlechter Konvergenz. Der Algorithmus vereinfacht sich jedoch erheblich, wenn man die Matrix H_{BB} diagonal setzt. Daß eine solche Annahme zumindest im Rahmen semiempirischer Rechnungen nicht unvernünftig ist, zeigt ein Beispiel

	$N_A=50$		$N_A=100$		$N_A=300$	
A_g	5.037		5.023		4.996	
B_u	4.972	(0.9983)	4.985	(0.9910)	5.073	(0.9723)
B_u	5.858	(0.0052)	5.689	(0.0125)	5.681	(0.0057)
B_g	6.651		6.681		6.759	
A_g	6.847		6.847		6.889	
B_g	7.510		7.529		7.578	
A_g	8.074		7.852		7.592	
B_u	7.847	(0.0574)	7.828	(0.0520)	7.906	(0.0556)
A_u	8.051	(0.0001)	8.093	(0.0001)	8.139	(0.0003)

Tab. 4: Anregungsenergien (in eV) und Oszillatorenstärken der niedrigsten angeregten Zustände des Hexatriens aus CI-Rechnungen mit 300 Konfigurationen. Nur die Matrixelemente mit den N_A "Hauptkonfigurationen" wurden explicit berücksichtigt.

in Tabelle 4. In einer energieselektierten Basis von 300 Konfigurationen wurde $N_A = 50$ bzw. 100 gesetzt und die Aussen-diagonalelemente von H_{BB} vernachlässigt. Verglichen mit der exakten Diagonalisierung ($N_A = 300$) haben sich die Energien der untersten Eigenvektoren nur unwesentlich verschoben. Wichtig ist, daß auch die mit den approximierten Eigenvektoren berechneten Oszillatorenstärken kaum beeinflußt werden.

Auf ganz anderem Weg gehen Segal und Wetmore bei ihrer Entkopplung von H_{AA} und H_{BB} vor [115]. In einem einzigen Schritt werden eine Anzahl von Matrizen der Dimension N_A erzeugt, in denen der effektive Hamiltonoperator entwickelt wird. Die Matrix H_{AB} wird anschließend nicht mehr benötigt. In der von den Autoren benutzten Form wird ebenfalls die H_{BB} -Matrix diagonal gesetzt. In hinreichend großen Basen ist der dadurch verursachte Fehler vernachlässigbar, wie die Autoren auf ab initio-Niveau nachwiesen [116].

Nach eingehender Untersuchung und Prüfung der verschiedenen Verfahren wurde für diese Arbeit schließlich das Davidson-Verfahren den übrigen vorgezogen. Allerdings wurden CI-Rechnungen mit mehr als 300 Konfigurationen auch nur zur Überprüfung der Konvergenz des CI-Verfahrens durchgeführt. In diesem Fall hat das Davidson-Verfahren gegenüber den beiden letztgenannten den Vorzug, den Geltungsbereich des Variationstheorems nicht zu verlassen.

3.6. Eigenschaften angeregter Zustände

Die Übergangswahrscheinlichkeiten für Einphotonen- und Zweiphotonenabsorption werden beide mit den Matrixelementen des Dipoloperators gebildet. Diese sind mit Hilfe der Formel (3.22) zwischen Konfigurationen leicht zugänglich und werden mit den Eigenvektoren der CI-Matrix zu den Matrixelementen zwischen Zuständen transformiert:

$$\langle \psi_a | \hat{R} | \psi_b \rangle = \sum_{AB} c_{Aa} \cdot c_{Bb} \langle A | \hat{R} - R_0 | B \rangle + R_0 \quad 3.24$$

Daraus lassen sich leicht die Oszillatorenstärken für die Anregungen vom Grundzustand aus bestimmen:

$$f_{0 \rightarrow a} = \frac{2m}{3\hbar^2 e^2} \cdot E_{a0} \cdot |R_{0a}|^2 \quad 3.25$$

Da für die Zweiphotonentensoren nicht nur die Matrixelemente mit dem Grundzustand bestimmt werden, sondern auch die zwischen den angeregten Konfigurationen, erhält man auch Oszillatorenstärken für die $S_1 \rightarrow S_n$ und $S_2 \rightarrow S_n$ Spektren u.s.w. Außerdem ergeben die Diagonalelemente die Dipolmomente der angeregten Zustände:

$$\underline{D}_a = -e \cdot \underline{R}_{aa} \quad 3.26$$

Die Zweiphotonentensoren werden nach der Formel 2.20 bestimmt, da diese wesentlich besser konvergiert als die alternative Summation 2.10 (siehe Kap. 6.5, p 77f).

$$S_{\alpha\beta}^{ab} = \sum_k \left[\frac{R_{ak}^\alpha R_{kb}^\beta}{E_{ak} - \hbar\omega_1} + \frac{R_{ak}^\beta R_{kb}^\alpha}{E_{ak} - \hbar\omega_2} \right] \quad 3.27$$

Diese Formel ähnelt sehr derjenigen für die Polarisierbarkeiten:

$$\tilde{P}_{\alpha\beta}^a = \sum_{k \neq a} \frac{R_{ak}^\alpha \cdot R_{ka}^\beta}{E_{ak}} \quad 3.28$$

Diese werden deshalb ebenfalls für den Grundzustand und die niedrigsten angeregten Zustände bestimmt.

In jüngster Zeit nimmt das Interesse an Polarisierbarkeiten höherer Ordnung zu [117, 118]. Neben Verfahren, die mehrere SCF-Rechnung unter Berücksichtigung externer Felder benöti-

gen [119-121], existieren für diese Größen auch störungstheoretisch hergeleitete Ausdrücke, deren Berechnung mit den oben angeführten Matrixelementen in einer einzigen Rechnung möglich ist. So lautet etwa der Ausdruck für die Übergangspolarisierbarkeit, welche die Änderung des Übergangsmomentes beim Anlegen externer Felder beschreibt [122]:

$$\tilde{P}_{\alpha\beta}^{ab} = \sum_{k \neq b} \frac{R_{ak}^{\alpha} \cdot R_{kb}^{\beta}}{E_{bk}} + \sum_{k \neq a} \frac{R_{ak}^{\beta} \cdot R_{kb}^{\alpha}}{E_{ak}} \quad 3.29$$

Da alle benötigten Matrixelemente bereits vorliegen, bedeutet die Berechnung dieser Größen keinen zusätzlichen Aufwand mehr.

Nach der CI-Rechnung kennt man neben der Energie der angeregten Zustände auch deren Wellenfunktion in Form des CI-Vektors. Von daher wird eine Untersuchung der Ladungs- und Bindungsverhältnisse in den angeregten Zuständen interessant. Partielle Ladungen und Bindungsordnungen sind zwar keine Observablen, lassen sich aber aus der Dichtematrix erster Ordnung nach verschiedenen Methoden gewinnen. Diese kann man unter Verwendung der Formeln für Einteilchenoperatoren 3.22 erhalten:

Das Matrixelement der Dichtematrix des Zustandes ψ zwischen den Molekülorbitalen i und j lautet:

$$\begin{aligned} P_{ij}^{\psi} - P_{ij}^0 &= \langle \psi | a_i^{\dagger} a_j - P_{ij}^0 | \psi \rangle \\ &= \sum_{AB} c_{A\psi} \cdot c_{B\psi} \langle A | \frac{1}{2} (a_i^{\dagger} a_j + a_j^{\dagger} a_i) - P_{ij}^0 | B \rangle \\ &= \sum_{AB} c_{A\psi} \cdot c_{B\psi} \cdot X_{AB, ij} \end{aligned}$$

Dabei ist P_{ij}^0 das entsprechende Matrixelement des Grundzustandes. In der zweiten Zeile wurde durch Umsortieren der

Operator symmetrisiert. Vergleicht man dies nun mit dem Matrixelement irgend eines Einteilchenoperators R zwischen zwei Konfigurationen:

$$\hat{R} - R^0 = \sum_{kl} R_{kl} \cdot (a_k^\dagger a_l - P_{kl}^0) \quad 3.31$$

$$\langle A | \hat{R} - R^0 | B \rangle = \sum_{kl} R_{kl} \cdot \langle A | \frac{1}{2} (a_k^\dagger a_l + a_l^\dagger a_k) - P_{kl}^0 | B \rangle$$

so findet man, daß das Integral auf der rechten Seite nur für ein einziges Paar von Molekülorbitalen von Null verschieden sein kann. Sei dieses Paar dasjenige mit den Indizes i und j , so folgt:

$$\langle A | \hat{R} - R^0 | B \rangle = R_{ij} \cdot X_{AB,ij} \quad 3.32$$

Damit aber sind die Koeffizienten X gefunden. (Bezüglich der speziellen numerischen Lösung des Problems siehe Kap.5).

Ausgehend von der Dichtematrix zwischen MO's transformiert man mit den MO-Koeffizienten auf die AO-Basis:

$$P_{\mu\nu}^\psi = \sum_{ij} c_{\mu i} \cdot c_{\nu j} \cdot P_{ij}^\psi \quad 3.33$$

Die Ladung an einem Atom A findet man dann zu:

$$Q_A^\psi = \sum_{\mu \in A} P_{\mu\mu}^\psi \quad 3.34$$

Hat man auf eine nichtorthogonale AO-Basis transformiert, etwa durch Anwendung des Löwdin-Verfahrens [123], kann anschließend eine Mulliken-Populationsanalyse durchgeführt werden [124]:

$$M_{AB}^\psi = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu}^\psi \cdot S_{\mu\nu} \quad 3.35$$

Diese Overlap-Population stellt ein Maß für die Bindungsstärke zwischen den Atomen A und B dar. Sie kann deshalb zur Interpretation photochemischer Reaktionen Verwendung finden.

In orthogonalen Basen hat der Wiberg-Index eine analoge Funktion [125]:

$$W_{AB}^{\Psi} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} (P_{\mu\nu}^{\Psi})^2 \quad 3.36$$

Da diese Größe aber per definitionem positiv ist, kann sie keine abstoßende Wechselwirkung beschreiben.

Eine Alternative, die außerdem einige Nachteile der Mulliken-Populationsanalyse [126] behebt, stellt der Cohen-Index dar [127].

Dieser erlaubt eine Interpretation der Bindung in Besetzungen von hypothetischen σ, π und δ -Bindungen zwischen den Atomen:

$$B_{ij}^{\Psi} = P_{ij}^{\Psi} \cdot (S_{ij} + g_{ij}^{\Psi} \cdot f_{ij}) \quad 3.37$$

$$i, j = \sigma, \pi, \delta$$

Dies erfordert eine Projektion der Dichtematrix auf das lokale Koordinatensystem des Atompaars, sowie die Bestimmung der Hybridisierungsfaktoren g_{ij} und des "long-range"-Faktors f . Erste Versuche mit diesem Ansatz zeigen vielversprechende Resultate. Es treten aber bei der Transformation der orthogonalen CNDO-Basis in die nichtorthogonale ähnliche Probleme wie bei der Mulliken-Analyse auf.

4. Das CNDO-Modell

4.1. Wahl der semiempirischen Methode

Eine CI-Rechnung auf der Basis von ab-initio SCF-Molekülorbitalen ist für mittlere und große organische Moleküle nicht mehr mit vertretbarem Aufwand durchführbar. Dies hat im wesentlichen zwei Gründe:

- i Die Basis der Atomorbitale muß sehr umfangreich gewählt werden, um die für die CI-Rechnung erforderliche Flexibilität bereitzustellen. In der Regel benötigt man zwei Funktionen pro Atomorbital (double- ζ -Basis) und weitere diffuse Polarisationsfunktionen und Rydberg-Orbitale zumindest an den "Schweratom-Zentren" (O, C, N). Außerdem müssen natürlich alle inneren Orbitale berücksichtigt werden.
- ii Die Zahl der Zweielektronenintegrale steigt mit der vierten Potenz der Zahl der Atomorbitale an. Die Berechnung und Speicherung dieser Integrale in der SCF-Rechnung erfordert daher einen stark mit der Größe des Systems steigenden Aufwand. Viel größer als dieser ist jedoch derjenige, welcher für die Transformation dieser Integrale auf die Basis der Molekülorbitale aufgewandt werden muß. Meist übersteigt die hierfür nötige Rechenzeit die der eigentlichen CI-Rechnung um ein Vielfaches.

Man greift daher auf semiempirische Modell-Hamiltonoperatoren zurück. Diese betrachten nur Valenzelektronen und beschreiben jedes Atomorbital mit nur einer Basisfunktion. Außerdem reduzieren sie die Zahl der Zweielektronenintegrale drastisch durch die sogenannte NDO-Approximation:

$$\varphi_{\mu}(r) \cdot \varphi_{\nu}(r) \cdot d\mathbf{r} = \varphi_{\mu}^2(r) \cdot d\mathbf{r} \cdot \delta_{\mu\nu} \quad 4.1$$

Wird diese Vernachlässigung des differentiellen Overlaps konsequent durchgeführt, verschwinden alle Zweielektronenintegrale bis auf die Zweizentren-Coulombintegrale:

$$\langle \mu\nu | \rho\sigma \rangle = \gamma_{\mu\nu} \cdot \delta_{\mu\rho} \cdot \delta_{\nu\sigma}$$

Auf dieser Grundlage arbeiten alle PPP-Verfahren für π -Elektronen und das CNDO-Verfahren für alle Valenzelektronen. Außerdem sind zwei Formalismen mit eingeschränkter NDO-Approximation entwickelt worden: INDO [129], das auch die Einzentren-Austauschintegrale berücksichtigt, und NDDO [130], in dem die NDO-Approximation nur für Funktionen an verschiedenen Zentren verwendet wird.

Für diese Arbeit wurde das CNDO-Verfahren aus folgenden Gründen gewählt:

- i Es ist das einfachste Verfahren, das alle Valenzelektronen berücksichtigt. Im Vergleich zu INDO und NDDO findet es in großem Umfang Anwendung, so daß über seine Eigenschaften reiche Erfahrungen vorliegen.
- ii Die ebenfalls sehr populären PPP-Verfahren behandeln nur π -Elektronen. Anregungen unter Beteiligung von σ -Orbitalen können daher nicht erfaßt werden. Auch nichtplanare Systeme, an denen zunehmendes Interesse besteht, können streng genommen nicht behandelt werden, da das zugrunde liegende Postulat der σ - π Separation in solchen Systemen nicht mehr gilt.

4.2. Parameter

Im CNDO-Modell lautet der Hamiltonoperator:

$$\hat{H} = \sum_{\mu\nu} \left[h_{\mu\nu} a_{\mu}^{\dagger} a_{\nu} + \frac{1}{2} \gamma_{\mu\nu} a_{\mu}^{\dagger} a_{\nu}^{\dagger} a_{\nu} a_{\mu} \right] \quad 4.3$$

Bezüglich der Integrale $h_{\mu\nu}$ werden folgende Annahmen gemacht [128]:

$$h_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_A \langle \mu | \frac{Z_A}{R_{A1}} | \mu \rangle$$

4.4

$$= U_{\mu\mu} + \sum_A Z_A \gamma_{\mu\mu}$$

$$h_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \cdot (\beta_A + \beta_B) \cdot S_{\mu\nu} \quad ; \mu \in A \quad ; \nu \in B \quad 4.5$$

Die atomaren Integrale $U_{\mu\mu}$ lassen sich durch die Ionisierungspotentiale I_μ und die Elektronenaffinitäten A_μ darstellen:

$$U_{\mu\mu} = -\frac{1}{2} (I_\mu + A_\mu) + \sum_{\mu, \nu \in A} x_{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu} \quad 4.6$$

Die Koeffizienten $x_{\mu\nu}$ hängen von der Wahl der Elektronenkonfiguration am betreffenden Atom A ab. In der Pople'schen Näherung [128]:

$$\gamma_{\mu\nu} = \gamma_{AB} \quad ; \mu \in A \quad ; \nu \in B \quad 4.7$$

in welcher die γ -Integrale nur von den Atomen, nicht aber von den beteiligten Orbitalen abhängen, lautet das Resultat für die erste Periode:

$$U_{\mu\mu} = -\frac{1}{2} (I_\mu + A_\mu) - \left(Z_A - \frac{1}{2} \right) \gamma_{AA} \quad 4.8$$

Das zur Pople'schen Näherung führende Postulat der Hybridisierungsinvarianz ist aber nicht erforderlich. Das grundlegendere Postulat der Rotationsinvarianz läßt sich nämlich auch erfüllen, wenn Basisfunktionen zu verschiedener Quantenzahl l verschieden behandelt werden [132,133]. Die für entkoppelte Basissätze mit s, p, d und f Orbitalen resul-

tierenden Terme für $U_{\mu\mu}$ sind von Freund [133, 134] tabelliert worden.

Die in Approximation ii erscheinenden Integrale β_A sind atomare Parameter. Werte für diese Größen wurden von Pople et. al. aus Vergleich mit ab-initio-Rechnungen unter Verwendung minimaler Basen abgeschätzt [135].

Die beiden verbleibenden Größen, Überlapp- und Gamma-Integrale, sind Funktionen des Abstandes zwischen den Zentren, an welchen die Orbitale μ und ν lokalisiert sind. Zur Berechnung dieser Funktionen wird für die Atomorbitale die spezielle funktionale Form der Slaterorbitale [136] angenommen:

$$|\mu\rangle = |n, l, m, \zeta\rangle = N_{n\zeta} \cdot r^{n-1} \cdot \exp[-\zeta \cdot r] \cdot Y_m^l(\vartheta, \varphi)$$

In der Literatur sind einige Algorithmen zu finden, die eine Berechnung von Überlapp und Zweizentren-Coulombintegralen über Slaterorbitale ermöglichen [137, 138].

In dieser Form war das CNDO-Verfahren bei der Berechnung von Grundzustandseigenschaften vieler Moleküle außerordentlich erfolgreich [140].

Versuche, auch angeregte Zustände zu berechnen, führten zunächst zu enttäuschenden Resultaten [141, 142]. Alle Anregungsenergien wurden wesentlich zu hoch und in völlig unrealistischer Reihenfolge gefunden. Dies ist im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß die π -Orbitale nicht die Gruppe der höchsten besetzten Orbitale bilden, sondern im energetischen Bereich der σ -Orbitale liegen. Die meisten der niedrigsten angeregten Zustände sind demzufolge von $\sigma \rightarrow \pi^*$ Charakter.

Del-Bene und Jaffé konnten diese Nachteile durch eine modifizierte Parametrisierung, das sogenannte CNDO/S-Verfahren,

beheben [18]. Dieses unterscheidet sich in zwei Punkten vom CNDO/2-Verfahren:

- i im Außendiagonalelement des Core-Hamiltonian wird der π -Überlapp anders gewichtet als der σ -Überlapp [143]:

$$h_{\mu\nu} = \frac{1}{2} (\beta_A + \beta_B) \cdot (S_{\mu\nu}^{\sigma} + \kappa \cdot S_{\mu\nu}^{\pi}) \quad 4.10$$

Dies bedeutet keinen Widerspruch zur Rotationsinvarianz, da die Wichtung im lokalen Koordinatensystem der beteiligten Zentren ausgeführt wird, bevor die Integrale in das globale Koordinatensystem transformiert werden.

Der Wichtungsfaktor hat den Wert $\kappa = 0.585$. Die Werte für die atomaren Parameter β_A wurden ebenfalls neu optimiert.

- ii Die γ -Integrale werden nicht mehr über Slaterorbitale bestimmt, sondern aus den Einzentrenintegralen interpoliert. Die Werte der Einzentrenintegrale lassen sich spektroskopisch bestimmen [144, 145].

$$\gamma_{AA} = I_{\mu} - A_{\mu} \quad ; \quad \mu \in A \quad 4.11$$

Drei Interpolationsformeln werden verwendet:

- a) nach Ohno und Klopman [146, 147]
- b) nach Pariser [15, 148]
- c) nach Mataga und Nishimoto [149].

Del Bene und Jaffe bevorzugen die Mataga-Integrale für Singulett-Rechnungen. Für Triplett-Zustände scheinen Pariser-Integrale dagegen günstiger zu sein [150, 151].

Das CNDO/S-Verfahren liefert nicht nur sinnvolle Anregungsenergien, sondern stellt auch in den meisten Fällen die richtige Reihenfolge der besetzten MO's wieder her. Es eignet sich deshalb ebenfalls zur Berechnung der Ionisierungsspek-

tren organischer Moleküle auf dem Niveau der Koopman's-Näherung [152].

Vor allem in Hinblick auf Ionisierungsspektren sind noch weitere Parametrisierungen des CNDO-Verfahrens entwickelt worden [153-156]. Diese haben aber bei weitem nicht die Popularität von CNDO/2 und CNDO/S erreicht.

4.3. Der Dipol-Operator in der NDO-Approximation

Zur Berechnung spektroskopischer Konstanten werden neben den Matrixelementen des Hamiltonoperators auch die des Ortsoperators benötigt:

$$\underline{R}_{\mu\nu} = \langle \mu | \hat{R} | \nu \rangle \quad 4.12$$

Der Ortsvektor läßt sich zerlegen in den Ortsvektor R_A des Atoms, an dem das Orbital μ zentriert ist, und einen Vektor ρ im atomaren Koordinatensystem:

$$\underline{R}_{\mu\nu} = \underline{R}_A \delta_{\mu\nu} + \langle \mu | \underline{\rho} | \nu \rangle \quad 4.13$$

Für $\mu=\nu$ verschwindet das zweite Integral aus Symmetriegründen, für $\mu \neq \nu$ ebenfalls auf Grund der ZDO-Näherung. Für die $\sigma \rightarrow \pi^*$ Übergänge resultieren daher bei strenger Durchführung der NDO-Näherung verschwindende Oszillatorenstärken. Die Hauptbeiträge zu den Übergangsmomenten dieser Anregungen kann man aber erfassen, wenn man die Einzentrenintegrale ($\mu, \nu \in A$) noch berücksichtigt. Außerdem liefern diese Integrale sogenannte Hybridisierungsbeiträge zu den Dipolmomenten. Sie werden daher sowohl im CNDO/2-Verfahren als auch im CNDO/S-Verfahren in die Rechnung mit einbezogen. Die dort angegebene Formel [157] wurde für unsere Zwecke verallgemeinert, um auch Orbitale mit verschiedenen Hauptquantenzahlen und Slaterexponenten am Atom behandeln zu können, wie sie in Übergangs-Metallen auftreten.

$$\langle n, l, m, \zeta | \rho | \tilde{n}, \tilde{l}, \tilde{m}, \tilde{\zeta} \rangle = \underline{M}(l, \tilde{l}, m, \tilde{m}) \times$$

$$\frac{(2\zeta)^{n+1/2} \cdot (2\tilde{\zeta})^{\tilde{n}+1/2} \cdot (n+\tilde{n}+1)!}{(\zeta+\tilde{\zeta})^{n+\tilde{n}+2} \cdot \sqrt{(2n)! \cdot (2\tilde{n})!}} \quad 4.14$$

Die winkelabhängigen Integrale M lassen sich mit Formeln lösen, die von Gaunt [158] und Slater [159] gegeben werden. Die resultierenden Werte für M im Falle der reellen Slaterorbitale (s , p_x , p_y , p_z , d_{xy} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) entnimmt man der Tabelle 5.

	s	p_x	p_y	p_z
p_x	$1/\sqrt{3} \ e_x$			
p_y	$1/\sqrt{3} \ e_y$			
p_z	$1/\sqrt{3} \ e_z$			
d_{z^2}		$-1/\sqrt{15} \ e_x$	$-1/\sqrt{15} \ e_y$	$2/\sqrt{15} \ e_z$
d_{xz}		$1/\sqrt{5} \ e_z$		$1/\sqrt{5} \ e_x$
d_{yz}			$1/\sqrt{5} \ e_z$	$1/\sqrt{5} \ e_y$
$d_{x^2-y^2}$		$1/\sqrt{5} \ e_x$	$-1/\sqrt{5} \ e_y$	
d_{xy}		$1/\sqrt{5} \ e_y$	$1/\sqrt{5} \ e_x$	

Tab. 5: Werte der winkelabhängigen Integrale M für alle Paare von s,p und d-Orbitalen. e_x , e_y und e_z sind die Einheitsvektoren in den drei Raumrichtungen.

5. Programmierung

Um im Rahmen verschiedener CNDO-Parametrisierungen CI-Rechnungen mit Einschluß doppelt angeregter Konfigurationen durchführen zu können, wurde ein Programmpaket erstellt, welches im Folgenden beschrieben werden soll. Dabei wurde besonderer Wert auf hohe Rechengeschwindigkeit und große Flexibilität gelegt, um das Verhalten der CNDO-SDCI Methode bei der Variation von Konfigurationenzahl und Parametern studieren zu können. (Eine leicht zu bedienende Standard-Version des Programms ist in Vorbereitung.)

5.1. Programm-Ablauf

Das Programm besteht aus mehreren Modulen (OVERLAY-Blöcke), die entsprechend der vorgewählten Optionen in bestimmter Reihenfolge abgearbeitet werden. In der Regel folgt der Programm-Ablauf den in Abb. 4 dick eingezeichneten Linien. An den mit Fragezeichen markierten Punkten kann die Richtung des weiteren Rechenablaufs gesteuert werden.

Zunächst werden in einer CNDO-SCF-Rechnung die Orbitalenergien und die Dichtematrix des Grundzustandes bestimmt. Daran schließt sich eine Transformation der benötigten Integrale von der Basis der Atomorbitale auf die der Molekülorbitale an. Mit den erhaltenen Coulomb- und Austausch-Integralen läßt sich sehr effektiv eine Konfigurationsliste generieren, aus der die energetisch niedrigsten Konfigurationen aussortiert werden.

Im nächsten Block wird die CI-Matrix mit der vorgegebenen Zahl von Konfigurationen aufgestellt. Ist die Ordnung des zu lösenden Eigenwertproblems größer als 300, muß die Diagonalisierung unter externer Speicherung der Matrix vorgenommen werden und liefert nur die untersten Eigenwerte (ca 10). Dazu dient in der Regel das DAVIDSON-Verfahren

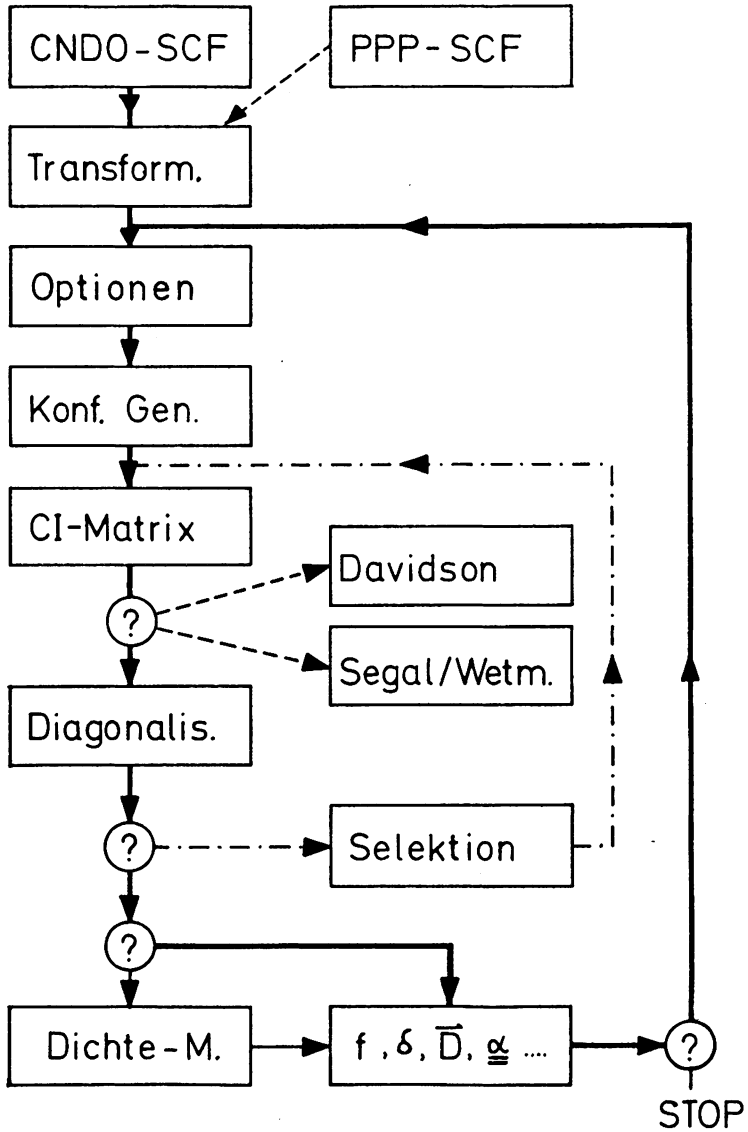


Abb. 4: Programm-Ablauf-Schema

doch wurde auch der von Segal und Wetmore [115, 116] beschriebene Algorithmus programmiert.

Eigenwertprobleme der Ordnung $N \leq 300$ werden nach dem HOUSEHOLDER-GIVENS-Verfahren vollständig diagonalisiert. Aus den Eigenvektoren werden die Besetzungszahlen der Orbitale in den angeregten Zuständen und der Anteil doppelt angeregter Konfigurationen darin bestimmt.

Diese Größen sind zur Charakterisierung der angeregten Zustände von großem Nutzen. An diesem Punkt besteht die Möglichkeit, die Konfigurationenliste auf der Grundlage des störungstheoretischen Kopplungskriteriums neu zu ordnen, um die für die niedrigsten Zustände wichtigsten Beiträge zu erfassen. Diese Liste wird dann erneut an das Programm-Modul zur Berechnung der CI-Matrix übergeben.

Auf Wunsch können für die niedrigsten angeregten Zustände Dichtematrizen berechnet und Populationsanalysen nach verschiedenen Verfahren durchgeführt werden.

Das spektroskopische Programm-Modul schließt die CI-Rechnung ab. In ihnen werden Übergangswahrscheinlichkeiten für Ein- und Zweiphotonenprozesse berechnet sowie die damit verwandten Dipolmomente und Polarisierbarkeiten.

An diese CI-Rechnung können sich weitere für andere irreduzible Darstellungen oder Multiplizitäten anschließen. Da diese bereits auf die Resultate der Integraltransformation zurückgreifen können, kann ein großer Teil der Rechenzeit eingespart werden.

Das vorgeschaltete SCF-Programm stützt sich in den wesentlichen Teilen auf ein am Lehrstuhl bereits entwickeltes Programmpaket. Alle übrigen Programmteile wurden neu konzipiert. Einige Einzelheiten, die insbesondere für die Rechenzeit von

entscheidender Bedeutung sind, sollen kurz geschildert werden.

5.2. SCF-Rechnung

Die Grundlage des CNDO-SCF Programmes bildet das CNDO/2-Programm von Dobosh [160] in der von Freund [133, 134] auf Übergangsmetalle erweiterten Version. Dieses Programm wurde um folgende Teile erweitert:

- i Mulliken-Populations-Analyse
- ii Lokalisierung der Orbitale nach dem Kriterium von Foster und Boys [161-163] oder dem von Edmiston und Ruedenberg [164-167].
- iii Eingabe der Geometrie in inneren Koordinaten (Bindungslängen, Winkel, Diederwinkel)
- iv Wahlweiser Aufruf der Parametrisierung nach CNDO/S mit Ohno [146, 147], Pariser [148] oder Mataga [149]-Integralen.
- v Test auf Konvergenz der Dichtematrix

Der Test auf Konvergenz der Dichtematrix ist erforderlich, da festgestellt wurde, daß trotz konvergenter Gesamtenergie die Orbitalenergien von Iteration zu Iteration merklich variieren können.

Als Konvergenzkriterium wurde daher die Bedingung gewählt, daß kein einziges Element der Dichtematrix um mehr als 0.005 gegenüber der vorangegangenen Iteration abweichen darf.

5.3. Integraltransformationen

In der SCF-Rechnung werden alle Integrale in der Basis der Atomorbitale verwendet. Für die CI-Rechnung müssen diese auf die Basis der Molekülorbitale transformiert werden. Für die Einelektronenintegrale ist daher zu berechnen:

$$A_{ij} = \sum_{\mu} c_{\mu i} \cdot \left(\sum_{\nu} c_{\nu j} \cdot A_{\mu\nu} \right)$$

$$t \sim N^4 \quad 5.1$$

Die direkte Summierung erfordert eine Doppelsumme über μ und ν für jedes i und j . Die Zahl der dazu notwendigen Rechenoperationen ist proportional N^4 . Der Ausdruck in der Klammer wird dabei allerdings mehrfach berechnet. Speichert man den einmal erhaltenen Wert, so erhält man ein Verfahren, welches nur N^3 Schritte erfordert:

$$i) \quad A_{\mu j} = \sum_{\nu} c_{\nu j} \cdot A_{\mu\nu} \quad ; \quad (t \sim N^3) \quad 5.2$$

$$ii) \quad A_{ij} = \sum_{\mu} c_{\mu i} A_{\mu j} \quad ; \quad (t \sim N^3) \quad 5.3$$

Zur Berechnung der Zweizentrenintegrale wird in semiempirischen Verfahren üblicherweise keine Transformation durchgeführt. Während die Zahl der Integrale auf Atomorbital-Basis nämlich klein ist:

$$\langle \mu\nu | \rho\sigma \rangle = \gamma_{\mu\nu} \cdot \delta_{\mu\rho} \cdot \delta_{\nu\sigma} \quad ; \quad Z = N(N+1)/2 \quad 5.4$$

wächst die Zahl in der Basis der Molekülorbitale gewaltig an:

$$\langle ij | kl \rangle \quad ; \quad Z = [N^4 + 2N^3 + 3N^2 + 2N]/8$$

Für die CNDO-Basis des Naphthalins sind das zum Beispiel 692076 ($N = 48$) für Anthracen sogar 2445366 ($N = 66$). Bedenkt man dagegen, daß eine CI-Matrix mit 300 Konfigurationen höchstens 90000 dieser Integrale enthalten kann, erscheint eine Integraltransformation als völlig sinnlos. Die Hauptzahl der transformierten Integrale würde nie aufgerufen werden.

Im CNDO/S-Verfahren geht man deshalb so vor, daß jedes Integral dann berechnet wird, wenn es tatsächlich benötigt wird:

$$I: \langle ij|kl \rangle = \sum_{\mu\nu} c_{\mu i} \cdot c_{\nu j} \cdot c_{\mu k} \cdot c_{\nu l} \cdot \gamma_{\mu\nu} \quad 5.6$$

Bei der Berechnung einer größeren Zahl von Integralen ist dieser Algorithmus aber in ähnlicher Weise redundant, wie es die direkte Summierung im Falle der Einelektronenintegrale war. Das läßt sich wie folgt abschätzen:

Sei die Zahl der Konfigurationen K , die Zahl der Atomorbitale N und die Zahl der effektiv berücksichtigten Molekülorbitale M . Dann wird die obige Doppelsumme etwa K^2 mal aufgerufen und die Rechenzeit ist proportional zu:

$$t_I \sim K^2 \cdot N^2 \cdot (5t_m + t_a) \quad 5.7$$

t_m := Zeit für Multiplikation
 t_a := Zeit für Addition

Zerlegt man nun die Summe in zwei Schritte

$$II_a: G_{\mu j l} = \langle \mu j | \mu l \rangle = \sum_{\nu} c_{\nu j} \cdot c_{\nu l} \cdot \gamma_{\mu\nu} \quad 5.8$$

$$II_b: \langle ij|kl \rangle = \sum_{\mu} c_{\mu i} \cdot c_{\mu k} \cdot G_{\mu j l}$$

Dann erfordert die Ausführung der entsprechenden Summe II_b die Zeit:

$$t_{IIb} \sim K^2 \cdot N \cdot (3t_m + t_a) \quad 5.9$$

Mit üblichen Werten von N im Bereich 30-80 sollte sich die Berechnung der CI-Matrix um den Faktor 50-130 beschleunigen lassen.

Erforderlich ist allerdings die Berechnung der Matrix G , die $0.5 \cdot N \cdot M \cdot (M+1)$ Elemente hat. Die Rechenzeit hierfür beträgt abgeschätzt:

$$t_{IIa} \sim 1/2 \cdot N^2 \cdot M(M+1) \cdot (3t_m + t_a) \quad 5.10$$

Diese Zeit ist in der Regel größer als t_{IIb} , aber immer noch deutlich kleiner als t_I . Außerdem läßt sich zeigen, daß diese Zeit im Verfahren I ebenfalls aufgewendet wird, und zwar schon beim Aufstellen der Konfigurationenliste. Will man nämlich die Energien der Konfigurationen berechnen, die sich aus den M Orbitalen bilden lassen, so benötigt man hierzu alle Austauschintegrale zwischen diesen MO's:

$$K_{ij} = \langle ij | ij \rangle = \sum_{\mu} c_{\mu i} \cdot c_{\mu j} \cdot G_{\mu ij} \quad 5.11$$

Das heißt aber mit anderen Worten, daß man schon bei der Berechnung der Austauschintegrale die Matrix G als "Nebenprodukt" erhalten kann.

Um in den Genuß der Rechenzeiterparnis mittels des Verfahrens II_b zu kommen, ist es allerdings erforderlich, die benötigten Matrixelemente von G zur Verfügung zu haben, wenn sie gebraucht werden. Auf der anderen Seite macht aber der enorme Umfang von G meist eine Speicherung auf einem externen Medium erforderlich, das nur sequentiell abgearbeitet werden kann. Die Lösung dieses Problems wird bei der Berechnung der Matrixelemente beschrieben.

5.4. Generieren und Selektieren von Konfigurationen

Die Gesamtzahl von einfach (SCI) und zweifach (DCI) angeregten Konfigurationen, die man aus X besetzten und Y unbesetzten Orbitalen generieren kann, beträgt:

$$\begin{aligned} \text{Singulet:} \quad & \text{SCI : } N = X \cdot Y \\ & \text{DCI : } N = X \cdot Y \cdot (X \cdot Y + 1) / 2 \\ \text{Triplet :} \quad & \text{SCI : } N = X \cdot Y \\ & \text{DCI : } N = X \cdot Y \cdot (3X \cdot Y - X - Y + 3) / 4 \\ \text{Quintet :} \quad & \text{DCI : } N = X \cdot Y \cdot (X - 1) (Y - 1) / 4 \end{aligned}$$

Die Zahlenwerte für einige realistische Systeme in Tabelle 6 zeigen an, daß in den meisten Molekülen nur ein Bruchteil die-

			Singulet		Triplet		Quintet
	X	Y	SCI	DCI	SCI	DCI	DCI
Butadien	11	11	121	7381	121	10406	3025
Benzol	15	15	225	25425	225	36450	11025
Naphthalin	24	24	576	166176	576	242352	76176
Anthracen	33	33	1089	593505	1089	872289	278784
Stilben	34	34	1156	668746	1156	983467	314721
DPB	39	39	1521	1157481	1521	1706562	549081
DPH	44	44	1936	1875016	1936	2769932	894916
DPO	49	49	2401	2883601	2401	4266577	1382976

Tab. 6: Zahl der im CNDO-CI Verfahren möglichen Konfigurationen für einige organische Kohlenwasserstoffe.

SCI : einfach angeregte Konfigurationen

DCI : doppelt angeregte Konfigurationen

DPB : Diphenylbutadien

DPH : Diphenylhexatrien

DPO : Diphenyloctatetraen

ser möglichen Konfigurationen überhaupt generiert werden kann, wenn der Aufwand vertretbar bleiben soll. Es muß deshalb sichergestellt werden, daß in der generierten Liste alle wichtigen Konfigurationen enthalten sind, insbesondere diejenigen mit der niedrigsten Energie (Diagonalelementen).

Dazu wurde ein Algorithmus entwickelt, der die Konfigurationen nach steigender Anregungszahl erzeugt. Diese Anregungszahl ist dabei gleich der Zahl der Orbitale, die zwischen dem "Loch" und dem "Teilchen" liegen:

$$\begin{array}{ll} \left| \begin{smallmatrix} k \\ i \end{smallmatrix}; S0 \right\rangle & ; AZ = k - i - 1 \\ \left| \begin{smallmatrix} k,l \\ i,j \end{smallmatrix}; S0 \right\rangle & ; AZ = k + l - i - j - 2 \end{array} \quad 5.13$$

Jede Konfiguration wird durch die Orbitalindices i, j, k, l und die Spinindices S, S' und S'' eindeutig charakterisiert. Diese Größen werden auf ein 60-Bit Wort codiert.

Einfach und zweifach angeregte Konfigurationen werden zunächst getrennt generiert und anschließend gemeinsam nach steigender Energie sortiert. Für SCI-Rechnungen werden immer alle Konfigurationen erzeugt, für SDCI Rechnungen standardmäßig 5000, doch können Listen bis zu 25000 Konfigurationen verarbeitet werden. Die untersten 200 Konfigurationen sind aber meist schon in den ersten 500 erzeugten Konfigurationen der unsortierten Liste enthalten. Man kann daher mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit annehmen, daß keine der 200 wirklich tiefsten Konfigurationen übersehen wurde.

Im Anschluß an eine erste CI-Rechnung kann die Konfigurationenbasis zur besseren Beschreibung der niedrigsten Zustände neu zusammengestellt werden.

Zu diesem Zweck werden alle Konfigurationen ausfindig gemacht, die zu diesen Zuständen mehr als 5 % beitragen. Anschließend werden die Matrixelemente aller übrigen Konfigurationen der ursprünglich generierten Liste mit diesen "Haupt-Konfigurationen" bestimmt. Damit lassen sich die Konfigurationen nach abnehmenden störungstheoretischen Beiträgen zu den Hauptkonfigurationen sortieren. Von dieser neuen Liste wird dann wieder eine vorgegebene Zahl von Konfigurationen an das Programm-Modul zur Bestimmung der CI-Matrix übergeben. Man kann aber auch eine bestimmte Mindestgröße der Kopplungselemente als Abschneidekriterium vorgeben.

5.5. Berechnung der Matrixelemente

Das Rechenschema zur Bestimmung der Matrixelemente zwischen einfach und zweifach angeregten Konfigurationen wurde schon in Kap. 3.4 beschrieben. Die Hauptschwierigkeit bei der Ausführung besteht darin, daß beim Aufruf eines Zweielektronenintegrals:

$$\langle ij|kl \rangle = \sum_{\mu} c_{\mu j} \cdot c_{\mu i} \cdot G_{\mu ik} \quad 5.14$$

aus der G-Matrix der Vektor:

$$G_{\mu ik} \quad ; \quad \mu = 1 \dots N \quad 5.15$$

im Arbeitsspeicher des Computers greifbar sein muß. Dies wird auf folgende Weise bewerkstelligt: Zunächst wird der erste Block von G in den Arbeitsspeicher gelesen. Anschließend werden alle Paare von Konfigurationen daraufhin überprüft, ob das Matrixelement zwischen ihnen verschwindet, weil die erforderliche Zahl von Indexkoinzidenzen nicht gegeben ist. Ist dies nicht der Fall, werden die nach den Tabellen 2 und 3 benötigten Fock-Matrixelemente ermittelt und mit den entsprechenden Phasen- und Normierungsfaktoren versehen. Anschließend werden die Indices der benötigten Zweielektronenintegrale ermittelt und in kanonische Ordnung gebracht:

$$i \leq k ; j \leq l ; [ik] \leq [jl]$$

$$[ik] = \frac{1}{2} k(k-1) + i$$

5.16

Befindet sich der zur Zeilennummer (ik) gehörende Vektor $G_{\mu,ik}$ im Arbeitsspeicher, wird das Integral berechnet und zum Matrixelement addiert. Andernfalls wird ein Steuerbit gesetzt, welches anzeigt, daß das Matrixelement noch nicht fertig ist. Der aktuelle Wert des Matrixelementes wird zusammen mit den Indices der Konfigurationen und dem Steuerbit codiert und auf eine Platten-Datei geschrieben. Nachdem alle Konfigurationenpaare auf diese Weise abgearbeitet sind, wird an Hand der mitgezählten Steuerbits festgestellt, ob noch unfertige Matrixelemente vorliegen. Ist dies der Fall, wird der nächste Block der G-Matrix eingelesen. Dazu kann jetzt auch der Speicherplatz der Fockmatrix genutzt werden. Anschließend werden alle noch nicht fertigen Matrixelemente ermittelt und die fehlenden Beiträge zugeschlagen. Dies wird so lange wiederholt, bis die Summe der Steuerbits verschwindet. Dies ist meist nach 1 bis 2 Zyklen der Fall. Danach werden die Matrixelemente wieder von der Platte gelesen, decodiert und auf die richtigen Plätze der CI-Matrix verteilt.

Soll die Diagonalisierung nach der DAVIDSON-Methode geschehen, bleibt die CI-Matrix auf der Platte, wird aber noch weiter kontrahiert. Es genügt nämlich, von den nicht verschwindenden Matrixelementen den Wert und den kleineren der beiden Konfigurationenindizes zu speichern. Beide Größen lassen sich auf ein 60-Bit-Wort codieren. Beim Abarbeiten der Matrixelemente wird der größere Index im Speicher gehalten und beim Auftauchen eines Diagonalelementes um eins erhöht. Eine 2000 x 2000 Matrix läßt sich mit dieser Methode auf etwa 150000 Worte kontrahieren.

Die Berechnung der Dipol-Matrixelemente kann in einem Schritt erfolgen. Da meist mehr als 90 % der Matrixelemente verschwinden, werden nur die von Null verschiedenen Matrixelemente mit den Indices der zugehörigen Konfigurationen gespeichert. Die Transformation mit den CI-Eigenvektoren geschieht dann so, daß diese Liste abgearbeitet und die von jedem Element resultierenden Beiträge zu den einzelnen Summen addiert werden:

$$\left[\begin{array}{l} \text{Für alle } R_{AB} \neq 0 \\ \left[\begin{array}{l} \text{Für alle } \psi \\ \left[\begin{array}{l} \text{Für alle } \psi' \geq \psi \\ R_{\psi\psi'} = R_{\psi\psi'} + c_{A\psi} \cdot c_{B\psi'} R_{AB} \\ \text{nächstes } \psi' \end{array} \right] \\ \text{nächstes } \psi \end{array} \right] \\ \text{nächstes } R_{AB} \end{array} \right.$$

Gegenüber der üblichen Summierung (Gl. 3.24) bedeutet das, daß eine enorme Zahl von Multiplikationen mit Null vermieden wird.

Zur Berechnung der Dichtematrizen wird analog verfahren. Zunächst wird festgestellt, ob für irgendein Indexpaar i, j das Matrixelement:

$$\langle A | \frac{1}{2} (a_i^\dagger \cdot a_j + a_j^\dagger \cdot a_i) - P_{ij}^0 | B \rangle = X_{ABij} \quad 5.17$$

nicht verschwindet. Dies tritt meist in weniger als 10 % der Fälle ein. Die Indices A, B, i und j werden zusammen mit dem Wert X auf eine "Formel-Datei" gespeichert. Damit werden in einer zum vorhin erwähnten Verfahren analogen Methode die Dichtematrizen der angeregten Zustände bestimmt:

```

Für alle gewünschten  $\psi$ 
 $P_{ij} = 0$  setzen;  $i=1...M, j=1...M$ 
  Für alle  $X_{ABij} \neq 0$ 
     $P_{ij} \rightarrow P_{ij} + X_{ABij} \cdot C_{A\psi} \cdot C_{B\psi}$ 
    nächstes  $X_{ABij}$ 
   $P_{ij} \rightarrow P_{\mu\nu}$  transformieren
  Populationsanalyse
nächstes  $\psi$ 

```

5.6. Rechenzeiten

Durch die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Maßnahmen ließ sich die Bestimmung von Dipol- und Dichte-Matrizen so effektiv programmieren, daß die hier aufgewendete Rechenzeit im Vergleich zu den übrigen Programm-Modulen vernachlässigbar gering ist. Nach Ausnutzen aller Transformationsvorteile ist der zeitraubendste Schritt einer SDCI/200 Rechnung die Diagonalisierung der CI-Matrix, die 28 sec. erfordert (CDC 76, LCM).

Welche enorme Rechenzeit-Ersparnis die Transformation der Zweielektronenintegrale mit sich bringt, kann aus Tabelle 7 ersehen werden. Aufgelistet sind Rechenzeiten für die beiden Standard-Rechentypen SCI/M (60) (entspricht dem CNDO/S-Verfahren von Jaffé) und SDCI/P (200).

Die linke Seite zeigt die Rechenzeiten nach der direkten Methode, wie sie von einer ersten Version des Programms benötigt wurden, und zwar für die Generierung der Konfigurationenliste und der CI-Matrix. In diesem direkten Verfahren wurden nur 600 Konfigurationen generiert. Das Programm

		direkte Methode		mit Transformation				
	N	GEN	MAT	TRAFO	GEN	MAT	(a)	(b)
Naphthalin	48	6.569	21.016	7.884	0.076	1.075	32.8	(4.2)
Biphenyl	58	9.836	30.498	16.928	0.145	1.196	45.3	(3.3)
Anthracen	66	12.590	39.717	23.020	0.204	1.767	47.8	(3.8)
Phenanthren	66	12.592	39.681	23.205	0.205	1.780	48.2	(3.8)
Stilben	68	13.316	41.915	24.638	0.205	1.790	48.2	(3.6)
DPB	78	17.390	55.146	7.881 ⁺	0.028	1.144	12.5	(1.6)
DPH	88	22.001	70.197	9.933 ⁺	0.027	1.302	12.2	(1.4)
DPO	98	27.167	86.344	12.398 ⁺	0.027	1.402	12.2	(1.3)

Naphthalin	48	25.570	142.937	8.008	6.083	5.165	11.4	(6.7)
Biphenyl	58	40.839	149.488	16.835	6.082	6.523	15.5	(6.6)
Anthracen	66	38.314	288.543	23.320	6.081	7.140	11.1	(4.0)
Phenanthren	66	41.105	296.207	23.106	6.080	7.264	10.8	(4.0)
Stilben	68	36.794	343.839	24.449	6.080	7.894	10.1	(3.7)
DPB	78	41.833	484.217	7.879 ⁺	6.083	7.296	4.0	(2.5)
DPH	88	44.902	623.532	9.937 ⁺	6.083	8.198	3.6	(2.1)
DPO	98	44.193	792.144	12.281 ⁺	6.083	8.938	3.3	(1.8)

SCI/M(60)

SDCI/P(200)

Tab. 7: Rechenzeiten für die Generierung der Konfigurationenliste (GEN) und die Aufstellung der CI-Matrix (MAT). Vergleich der direkten Methode zur Berechnung der Zweielektronenintegrale und der Methode mit vorhergehender Integraltransformation (TRAFO). Die beiden letzten Spalten geben den relativen Zeitbedarf der Transformationsmethode (a) für die erste und (b) für alle folgenden CI-Rechnungen in Prozent. In den mit + gekennzeichneten Fällen wurden nur 30 Molekülorbitale in die Transformation einbezogen.

mit der Integral-Transformation (rechte Seite) generiert dagegen alle Einfachanregungen bzw. 5000 doppelt angeregte Konfigurationen!

Trotz dieses Mehraufwandes beträgt die Rechenzeit für diesen Programmteil nur 48 % (SCI) bzw. 15 % (SDCI) der Zeit für die direkte Methode.

Diese Zeit läßt sich weiter verringern, wenn die Zahl der MO's für die Transformation limitiert wird. Wie an den Beispielen DPB, DPH und DPO zu sehen, fällt die Rechenzeit noch einmal drastisch ab. Auf das Resultat der CI-Rechnung hatte die Beschränkung auf 30 berücksichtigte Molekülorbitale keinen Einfluß.

Will man im Anschluß an die erste CI-Rechnung noch weitere für andere Multiplizitäten oder Symmetrien durchführen, kann man auf das Resultat der Integraltransformation zurückgreifen. Die dann noch benötigten Rechenzeiten liegen im Mittel bei 4% der des direkten Verfahrens (Tab. 7, letzte Spalte).

Aus dem Arbeitskreis von Jaffé wurde jüngst Kritik an unserem SDCI-Verfahren vorgebracht [168], die unter anderem den "hohen Aufwand" für nicht gerechtfertigt hielt. Die hier vorgestellten Zahlen beweisen aber eindrucksvoll, daß in Wirklichkeit das CNDO/S-Verfahren von Jaffé den höheren Aufwand treibt, da es nach der direkten Methode arbeitet.

Selbst wenn man die Zeit für die Diagonalisierung der größeren Matrix berücksichtigt, ist eine CNDO-SDCI/(200)-Rechnung bei Verwendung des jetzt erstellten Programms in der Regel schneller als eine CNDO/S(60)-Rechnung mit dem Programm von Jaffe, insbesondere, wenn außerdem noch Triplett-Zustände berechnet werden.

6. Eigenschaften des CNDO-SDCI-Verfahrens

Bevor das CNDO-SDCI-Verfahren zur Analyse von Spektren dipolverbotener Übergänge verwendet werden kann, muß zunächst geklärt werden, in welcher Weise der Einschluß doppelt angeregter Konfigurationen die Eigenschaften der CNDO/S-Methode verändert. Die zu beantwortenden Fragen lauten demnach:

- a) Wie gut stehen die SDCI-Resultate für die Anregungsenergien mit experimentellen Daten in Übereinstimmung?
- b) Wie hängen diese Resultate von der Zahl und Art der ausgewählten Konfigurationen ab?
- c) Welchen Einfluß haben verschiedene Parametrisierungen auf die Resultate?
- d) Ist das SDCI-Verfahren in der Lage, die Intensitäten für Zweiphotonenprozesse in den richtigen Größenordnungen wiederzugeben?
- e) Liefert das SDCI-Verfahren für dipol-verbotene Übergänge bessere Resultate als das SCI-Verfahren?

Bevor diese Fragen beantwortet werden können, muß kurz dargelegt werden, daß sich die Zustände in NDO-Verfahren in zwei Klassen einteilen lassen, die bezüglich der Parameterwahl gruppenspezifisches Verhalten an den Tag legen.

6.1. Kovalente und Ionische Zustände

Viele energetisch niedrig liegende dipolverbotene Zustände unterscheiden sich nicht nur in ihrer räumlichen Symmetrie von den stark erlaubten Zuständen, sondern auch im Charakter ihrer Wellenfunktion. Im PPP-Verfahren wird dies besonders deutlich durch die Gültigkeit des Pairing-Theorems [14, 16]. Dieses Theorem gilt dann, wenn der Core-Hamiltonian nur

Wechselwirkungen zwischen Nachbaratomen enthält und seine Diagonalelemente alle gleich sind. In alternierenden Systemen folgt daraus Spiegelsymmetrie der besetzten zu den virtuellen Orbitalen. Viele Konfigurationen sind daher paarweise entartet und gehen in die Zustände entweder in Plus-Kombination oder Minus-Kombination ein. Der Grundzustand selbst ist ein Minus-Zustand [172, 173].

Übergänge vom Grundzustand zu anderen Minus-Zuständen sind in dieser Näherung dipol-verboten [171]. Im CNDO-Modell gilt das Pairing-Theorem nicht mehr streng, doch zeigen auch hier die den Minus-Zuständen entsprechenden Übergänge sehr kleine Oszillatorenstärken. Daß hinter diesem Modellverhalten eine physikalische Realität steckt, zeigt zum Beispiel die sehr kleine experimentelle Intensität der L_b -Bande in allen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Dieser Zustand ist zwar meist symmetrieerlaubt, dem Modell nach jedoch ein Minus-Zustand.

Im Grenzfall kurzreichweitiger Elektron-Elektron-Wechselwirkungen gehen die Plus-Zustände der PPP-Theorie über in die ionischen Zustände der VB-Theorie. Ebenso korrespondieren die Minus-Zustände zu den kovalenten Zuständen [174, 175]. Diese beiden Gruppen zeigen stark unterschiedliche Korrelationseffekte unter dem Einfluß doppelt angeregter Konfigurationen. Dieser Einfluß nimmt zudem stark zu, wenn die Reichweite der Coulomb-Wechselwirkung, beschrieben durch die Gamma-Integrale, kürzer wird. Das ist in Abbildung 5 am Beispiel des Butadiens demonstriert:

Dazu wurde in einer PPP-SCDI-Rechnung ein exponentiell fallendes Modellpotential verwendet:

$$Y(R) = 11.13 \exp(-R/D) \quad [\text{eV}] \quad 6.1$$

Deutlich ist zu erkennen, daß mit kleinerer Reichweite D die Energien der Minus-Zustände durch Korrelationsbeiträge

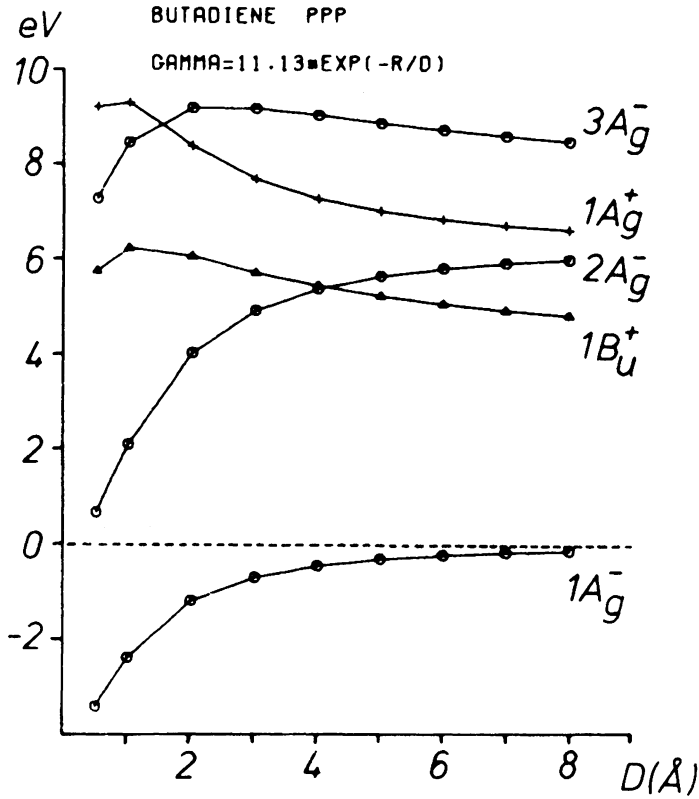


Abb. 5: Energien des Grundzustandes und der niedrigsten angeregten Zustände des Butadiens als Funktion der Reichweite D der Coulombwechselwirkung. Resultate von PPP-SDCI-Rechnungen.

stark abgesenkt werden, während die Plus-Zustände kaum beeinflußt werden. Man erwartet also eine starke Änderung der Resultate für die Minus-Zustände, wenn in einer SDCI-Rechnung die Formel für die Gamma-Integrale geändert wird. Die Justierung der heute üblichen Parametersätze wurde aber mit den experimentellen Daten der Plus-Zustände durchgeführt, die diesbezüglich recht unempfindlich sind. Die Eigenschaften beider Gruppen sind in Tab. 8 noch einmal zusammengefaßt:

	Gruppe A	Gruppe B
PPP:	"plus"	"minus"
VB:	ionisch	kovalent
$\gamma(R)$:	schwacher Korrelationseffekt	starker Korrelationseffekt
UV	dipol-erlaubt	dipol-verboten
Zweiphotonen	verboten	erlaubt

In diesem Schema gehören alle dipolerlaubten Übergänge zur Gruppe A, alle zweiphotonenerlaubten zur Gruppe B. (Aus Symmetriegründen können von diesen natürlich einige doch verboten sein.) Eine Justierung der Parameter an UV-Spektren muß daher zu dem Schluß kommen, daß der Einfluß zweifach angeregter Konfigurationen vernachlässigbar und die Wahl der Gammaintegrale von sekundärer Bedeutung ist.

Die Entwicklung eines CNDO-SDCI-Verfahrens mit besonderem Gewicht auf der Beschreibung der dipol-verbotenen Übergänge erfordert infolgedessen eine sorgfältige Untersuchung und gegebenenfalls auch Neuparametrisierung der Gamma-Integrale.

Die übrigen Parameter des CNDO/S-Verfahrens wurden zunächst unverändert übernommen, um mit den Resultaten dieser Methode vergleichen zu können. Die Einzentrenintegrale sind aus Atom-spektroskopischen Daten gewonnen und daher gewissermaßen fixiert. Die Werte für β_A wurden dagegen von Del-Bene und Jaffe optimiert. Diese Werte sind für das SDCI-Verfahren

vermutlich nicht optimal, dürften aber im Wesentlichen nur zu einer Dehnung der Energieskala führen.

Wenden wir uns nun der Beantwortung der eingangs gestellten Fragen zu. Die Resultate der entsprechenden Untersuchungen sowie der Vergleich mit umfangreichem experimentellen Material wurden bereits in zwei Publikationen [176, 177] dargelegt. Diese Untersuchungen stellen nicht das eigentliche Zentralthema dieser Arbeit dar, doch sind deren Resultate die Grundlage für die im folgenden verwendeten Rechenbedingungen. Es werden daher die Ergebnisse kurz zusammengefaßt. Für die genaue Argumentation wird auf die Originalarbeiten verwiesen.

Anm.: In beiden Publikationen sind die Moleküle in Geometrien gerechnet, die aus Standard-Bindungsparametern gebildet sind. Zum Vergleich mit den Spektren werden in Kap. 9 dagegen Rechnungen in den experimentell bestimmten Geometrien der Moleküle herangezogen. Diese geben in der Regel eine noch etwas bessere Beschreibung der angeregten Zustände.

6.2. Stabilität der CI-Rechnung

Eine CI-Basis soll als stabil bezeichnet werden, wenn sich die damit berechneten Anregungsenergien bei weiterer Hinzunahme von Konfigurationen nicht oder nur mehr wenig ändern. Das bedeutet nicht, daß die Rechnung insgesamt konvergent sein muß, da die Anregungsenergien nur die Abstände der Energieniveaus, nicht aber deren Absolutlage wiedergeben.

Im Fall der SCI-Rechnung läßt sich die Konfigurationenbasis oft bis auf alle Einfachanregungen erweitern. Dabei beobachtet man für die $\pi \rightarrow \pi^*$ Anregungen ein kontinuierliches Absinken der Energie, bedingt durch den steigenden Anteil von $\sigma \rightarrow \sigma^*$ Konfigurationen. Für eine vollständige SCI-Rechnung ergeben sich daher ganz andere Resultate, als sie in der Standard-

Rechnung mit 60 Konfigurationen erhalten werden. Der große Erfolg dieses Standard-CNDO/S-Verfahrens ist daher möglicherweise auf die Tatsache zurückzuführen, daß diese Basis kaum $O \rightarrow O^*$ Anregungen enthält [176] .

Das typische Verhalten des SDCI-Verfahrens zeigt Abb. 6 für das Hexatrien. Die Anregungsenergien der 7 niedrigsten Übergänge stammen von CI-Rechnungen mit bis zu 300 Konfigurationen. Zwei weitere CI-Basen enthalten 200 Konfigurationen von $\pi \rightarrow \pi^*$ Symmetrie und 200 Konfigurationen in jeder irreduziblen Darstellung, also 800 insgesamt. Da nun auch der Grundzustand beeinflußt werden kann, kommt er sehr schnell zu einem waagerechten Kurvenverlauf, das heißt zur Stabilität. Im Falle des Hexatriens kann man bereits bei 100 Konfigurationen von einem stabilen Resultat sprechen. In allen untersuchten Fällen wurde die Stabilität spätestens mit etwa 200 Konfigurationen erreicht.

Daß die CI-Energien dagegen zumindest für den Grundzustand in diesem Stadium noch lange nicht konvergent sind, ersieht man aus Tabelle 9. Diese zeigt die Energien der niedrigsten 5 Eigenwerte aus CI-Rechnungen, die bis zu 1950 Konfigurationen von A_g -Symmetrie berücksichtigen. Die Diagonalisierung wurde nach dem DAVIDSON-Verfahren vorgenommen. Der Grundzustand fällt mit steigender Konfigurationenzahl deutlich ab, während die übrigen Zustände nur noch wenig beeinflußt werden.

6.3. Korrelationseffekte

Durch die Aufhebung des Pairing-Theorems im CNDO-Modell ist eine Klassifizierung der Zustände in Minus- und Plus-Zustände nicht mehr streng durchzuführen. Es ist deshalb durchaus möglich, daß auch die Einteilung nach dem kovalenten oder ionischen Charakter verlorengeht. Die an PPP-Modellsystemen gewonnenen Erfahrungen bezüglich der Korrelationseffekte beider Zustandsklassen lassen sich daher nicht ohne weiteres auf das CNDO-Modell übertragen.

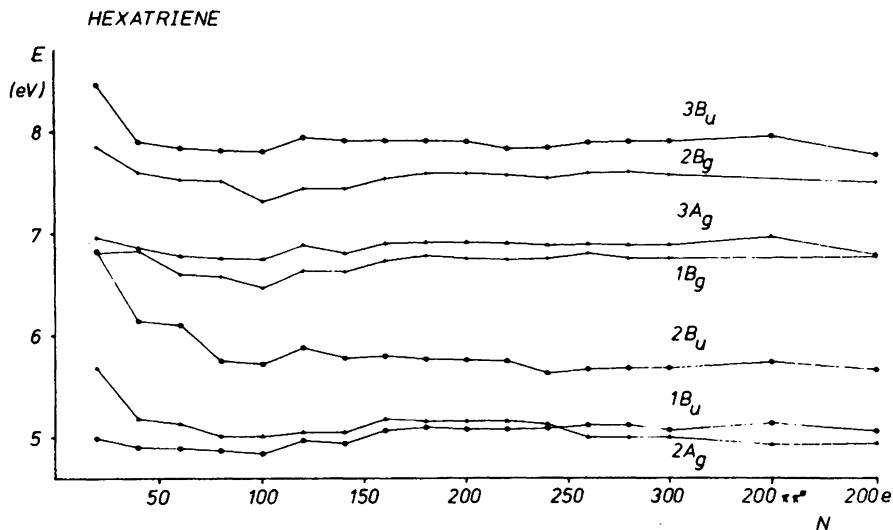


Abb. 6: Konvergenz der Anregungsenergien mit steigender Konfigurationenzahl im CNDO-SDCI Verfahren demonstriert am Beispiel des Hexatriens.

NCI	$1A_g$	$2A_g$	$3A_g$	$4A_g$	$5A_g$
250	-0.8452	4.1297	6.0062	6.7981	7.4595
500	-0.9558	4.0837	5.8919	6.7752	7.3082
750	-1.0663	4.0434	5.8190	6.7546	7.2120
1000	-1.1629	4.0169	5.7780	6.7370	7.1530
1250	-1.2694	3.9985	5.7561	6.7247	7.1062
1500	-1.3499	3.9827	5.7338	6.7081	7.0772
1750	-1.4168	3.9700	5.7084	6.7050	7.0567
1950	-1.4580	3.9640	5.7007	6.7036	7.0519

Tab. 9: Energien der 5 niedrigsten A_g -Zustände des Hexatriens aus CNDO-SDCI Rechnungen mit bis zu 1950 Konfigurationen von A_g -Symmetrie (in eV).

Um die Situation für diesen Fall zu untersuchen, wurden SDCI-Rechnungen mit den vier zur Verfügung stehenden Funktionen für die Gamma-Integrale ausgeführt. In diesen Formeln nimmt die Steilheit in der Reihenfolge:

$$\text{Ohno} < \text{Pariser} < \text{Mataga} < \text{Slater}$$

zu. Als Beispiel ist in Abb. 7 wieder Hexatrien angegeben, die Resultate für die übrigen untersuchten Moleküle sind diesen sehr ähnlich. Die SDCI-Basen enthalten 200 Konfigurationen für jede irreduzible Darstellung. Ihnen sind die Resultate von CI-Rechnungen gegenübergestellt, die nur die in den SDCI-Rechnungen enthaltenen einfach angeregten Konfigurationen umfassen.

Verbindet man die zueinander gehörenden Zustände beider Rechnungen über Korrelationslinien miteinander, kann man deutlich zwei Gruppen von Zuständen unterscheiden. Die eine wird von den doppelt angeregten Konfigurationen kaum beeinflusst, die andere dagegen energetisch stark abgesenkt. Diese Absenkung nimmt mit wachsender Steilheit der Gamma-Integrale stark zu. Aus der Analyse der CI-Eigenvektoren kommt man zu dem Ergebnis, daß die Zustände dieser Gruppe den kovalenten Minus-Zuständen der PPP-Theorie entsprechen. Will man also beide Gruppen von Zuständen mit gleich guter Übereinstimmung zum Experiment beschreiben, kommt der Wahl der verwendeten Gamma-Integrale ähnlich große Bedeutung zu wie im PPP-Verfahren.

6.4. Vergleich mit dem Experiment

Um die für CNDO-SDCI-Rechnungen am besten geeigneten Gamma-Integrale zu finden, muß ein umfangreicher Vergleich von berechneten Anregungsenergien mit experimentellen Daten durchgeführt werden. In den dazu ausgewählten Molekülen müssen wenigstens einige dipolverbotene Übergänge experi-

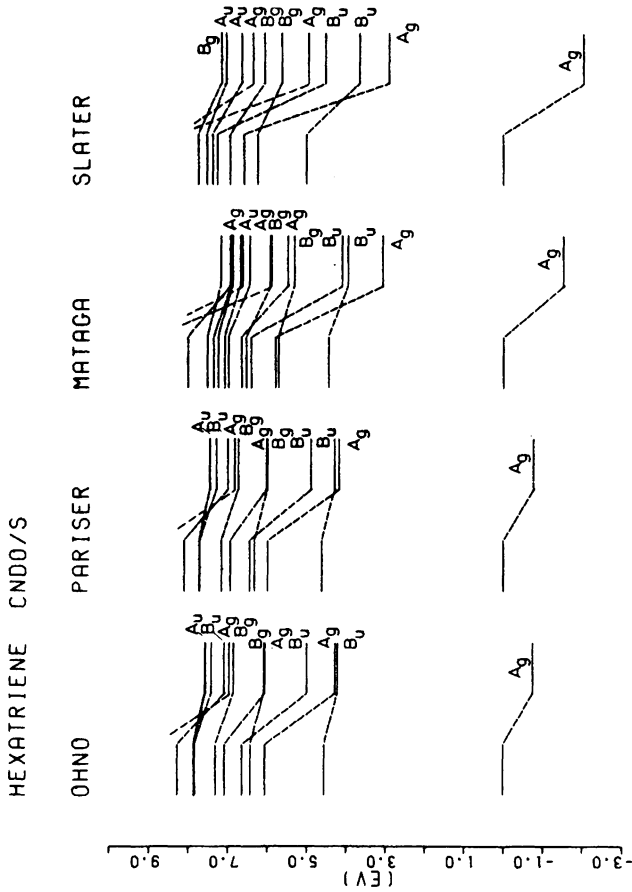


Abb. 7: Vergleich der SCI (links) und SDCI (rechts) - Resultate für verschiedene Parametrisierungen der Gamma-Integrale.

mentell lokalisiert worden sein. Leider liegt in dieser Richtung nur wenig zuverlässige spektroskopische Information vor.

Folgende Moleküle wurden herangezogen:

Butadien
Hexatrien
Octatetraen
Naphthalin
Anthracen
Phenanthren
Benzol
Stilben

Der Vergleich der experimentellen Zustandsenergien mit den Resultaten aus SDCI-Rechnungen verschiedenen Umfangs und mit verschiedenen Gamma-Integralen ist in der ersten Publikation [176] ausführlich dargelegt. Die dort gegebene Analyse kommt zu folgenden Schlüssen:

- i Mataga-Integrale und Slater-Integrale führen zu einer deutlichen Überschätzung der Korrelationseffekte.
- ii Pariser-Integrale geben die beste Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Resultate mit Ohno-Integralen sind von diesen nur unwesentlich verschieden.
- iii 200 Konfigurationen reichen in den meisten Fällen zur Beschreibung des Experimentes aus.
- iv Die Gegenüberstellung der experimentellen Energien mit den Resultaten des SDCI-Verfahrens führt zu einer ausgezeichneten Korrelation mit einem Regressionskoeffizienten von $R = 0.985$.
- v In fast allen Fällen ist der mit Standard-CNDO/S berechnete Energiewert für die dipol-verbotenen Übergänge wesentlich schlechter als der mit SDCI/P (200) erhaltene.

6.5. Konvergenz der Zweiphotonenintensitäten

Die Zweiphotonen-Querschnitte δ lassen sich nach den in Kapitel 2 gegebenen Formeln bestimmen. Zwei verschiedene Summations-Algorithmen sind dort angegeben (Formel 2.1o und Formel 2.2o). In der Praxis ist die Zahl der Zwischenzustände, über die sich die Summe erstreckt, auf die Zahl der bestimmten Eigenvektoren des CI-Problems beschränkt. Es stellt sich daher die Frage, ob mit dieser limitierten Zahl von Summanden Konvergenz erreicht werden kann. Zu diesem Zweck wurden die Zweiphotonenquerschnitte mit beiden Formeln berechnet, wobei die Zahl der Zwischenzustände bis zur Gesamtzahl der bestimmten CI-Eigenvektoren gesteigert wurde. Ein typisches Beispiel zeigt Abb. 8. Das betrachtete Molekül ist Stilben, und die Querschnitte sind bezogen auf ihren Wert bei 200 Zwischenzuständen (= 100 %). Deutlich ist zu erkennen, daß mit Formel 2.1o keine Konvergenz erreicht wird. Die einzelnen Kurven scheinen sich völlig statistisch zu bewegen, woraus man vermuten kann, daß auch die Endresultate mit 200 Zwischenzuständen völlig zufällig sind und sich bei Hinzunahme weiterer Zwischenzustände nicht stabilisieren.

Ganz anders verhält sich dagegen die Formel 2.2o. Schon bei etwa 60 Zwischenzuständen haben sich alle Zweiphotonenquerschnitte bis auf ca 15 % an den Endwert angenähert. Von da ab konvergieren alle Werte gleichmäßig, ohne Oszillationen zu zeigen. Mit 100 Zwischenzuständen ist die Konvergenz praktisch schon erreicht. Die Abweichungen vom Endwert betragen an diesem Punkt nur noch etwa 5 %.

Insgesamt bestätigen diese Beobachtungen die Vermutungen, die im Kapitel 2 bereits zum Konvergenzverhalten beider Summationsformeln angestellt wurden. Nur die Formel 2.2o liefert brauchbare Resultate und wird deshalb im weiteren Verlauf der Arbeit verwendet.

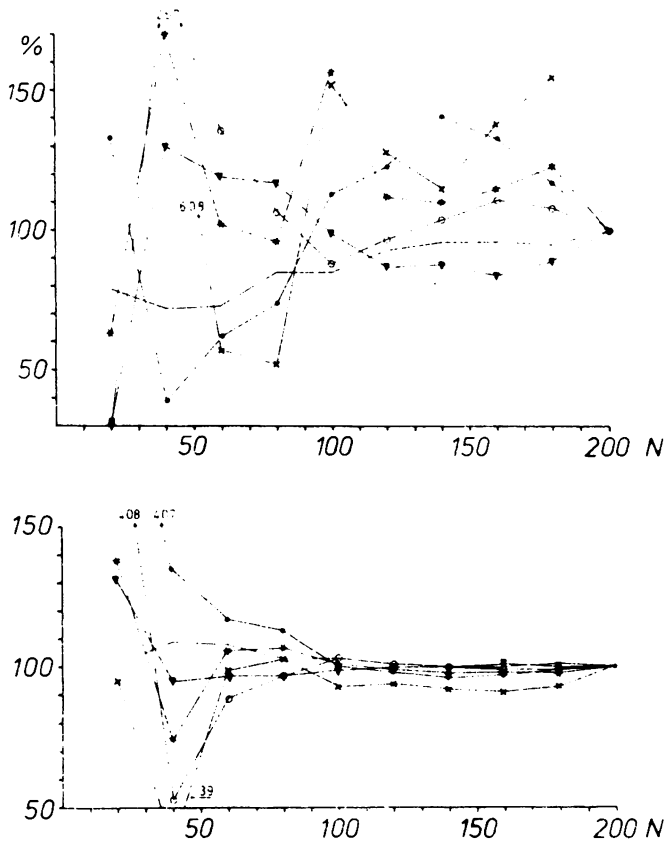


Abb. 8: Zweiphotonenquerschnitte δ der niedrigsten sechs A_g -Zustände des Stilbens als Funktion der Zahl N der berücksichtigten Zwischenzustände.

oben : Formel 2.10

unten: Formel 2.20

6.6. Berechnete Zweiphotonenintensitäten im SDCI-Verfahren

Der Versuch, berechnete Werte für δ aus SCI und SDCI-Rechnungen mit experimentellen Daten zu vergleichen, sieht sich zwei großen Problemen gegenüber:

- i Es existieren nur sehr wenige Zweiphotonenspektren mit einer Auflösung, die es gestattet, angeregte Zustände eindeutig zu identifizieren und für diese relative Zweiphotonenintensitäten anzugeben.
- ii Es sind bisher nur wenige Versuche unternommen worden, absolute Zweiphotonenintensitäten zu bestimmen. Die für Anthracen publizierten Werte schwanken zudem derartig, daß die angegebenen Zahlen völlig unglaublich sind [178 - 183]. Zudem kommen einige Autoren zu unterschiedlichen Resultaten, wenn sie dieselbe Substanz in Küvetten unterschiedlicher Länge spektroskopieren [184]. Daher existieren zur Zeit nur Schätzwerte für die Größenordnungen zweiphotonenerlaubter Übergänge. Es besteht aber Hoffnung, daß sich die Situation durch Weiterentwicklung der three-wave-mixing-Methode deutlich verbessern läßt [185, 186].

Der ausführliche Vergleich mit dem gesammelten experimentellen Material ist in der zweiten Publikation [177] durchgeführt. Dieser führt zu folgendem Resultat:

- i Die Wahl der Gamma-Integrale hat auf die Zweiphotonenintensitäten einen deutlich geringeren Einfluß als auf die Energien.
- ii Das SDCI-Verfahren beschreibt die relativen Intensitäten in allen Fällen richtig, in denen die experimentelle Situation eindeutig ist.
- iii Das Standard-CNDO/S-Verfahren liefert in der Regel keine so gute Übereinstimmung. Zudem sind die absoluten Werte im Mittel um den Faktor 10 größer als im SDCI-Verfahren

und liegen zum Teil deutlich über den Werten, die für absolute Querschnitte abgeschätzt werden.

- iv Das Verbot der Zweiphotonenanregung eines Plus-Zustandes vom Grundzustand aus wird durch die Lockerung des Pairing-Theorems fast ganz beseitigt. Dies führt dazu, daß für Zustände, die auf Grund ihres Korrelationsverhaltens deutlich ionischen Charakter zeigen, durchaus respektable Zweiphotonenintensitäten berechnet werden.

Damit läßt sich zum Beispiel für Hexatrien eine Deutung des "thermal-blooming"-Spektrums [191] geben. Dies gelang auf der Basis von PPP-Rechnungen nicht, da in diesem Modell die Zweiphotonenintensitäten für Plus-Zustände streng verschwinden. Auch dies ist ein Grund, die CNDO-Methode den reinen π -Verfahren vorzuziehen.

Auf Grund aller in diesem Kapitel beobachteten Eigenschaften des CNDO-SDCI-Verfahren wurde entschieden, für alle Routine-Rechnungen eine SDCI/P (200)-Basis zu verwenden. Diese enthält 200 energieselektierte einfach und zweifach angeregte Konfigurationen auf der Basis eines mit Pariser-Integralen bestimmten SCF-Grundzustandes.

In planaren Systemen erwiesen sich zusätzliche Rechnung mit einer SDCI/P ($200 \pi \pi^*$)-Basis als sehr nützlich. Diese enthalten nur Konfigurationen mit globaler $\pi \rightarrow \pi^*$ Symmetrie (irreduzible Darstellung A' in der Punktgruppe C_{2v}). Die Vernachlässigung der $\sigma \rightarrow \pi$ -Übergänge hat zumindest in planaren Kohlenwasserstoffen keine Auswirkung auf die berechneten Spektren, da diese Systeme keine niedrig liegenden $\sigma \rightarrow \pi$ Übergänge enthalten und diese Konfigurationen zu den Zweiphotonenintensitäten nur äußerst geringe Beiträge liefern [177] .

7. Anwendungsbeispiele

Der Geltungsbereich des SDCI-Verfahrens und die Zuverlässigkeit seiner Prognosen sind nun abgeschätzt, sowie die im Rahmen der CNDO/S-Parametrisierung optimalen Rechenbedingungen festgestellt. Über die bereits publizierten Arbeiten hinaus soll nun an einigen Beispielen die Brauchbarkeit des Verfahrens demonstriert werden. Die ausgewählten Problemkreise behandeln dabei Fragestellungen, die mit dem Standard-CNDO/S-Verfahren ohne die Berücksichtigung doppelt angeregter Konfigurationen nicht untersucht werden konnten.

7.1. Geometrieabhängigkeit der niedrigsten Zustände in Polyenen

Die theoretische Voraussage eines niedrig liegenden A_g -Zustandes in den all-trans Polyenen mit Hilfe von SDCI-PPP-Rechnungen ist wohl mit einer der auslösenden Faktoren für die Diskussion der dipolverbotenen Übergänge gewesen [22-24, 187, 188]. Der Nachweis eines verbotenen Überganges als langwelligster Übergang gelang zunächst aber nur in Diphenyloctatetraen [26]. Inzwischen ist die A_g -Symmetrie dieses Zustandes ebenfalls bewiesen [189].

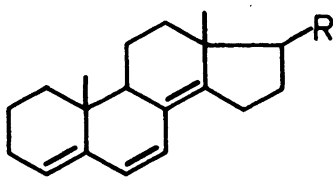
Bemerkenswert ist aber die Tatsache, daß für die Diphenylpolyene selbst mit extrem umfangreichen CI-Basis-Sätzen kein A_g -Übergang langwellig vom ersten B_u -Übergang berechnet werden konnte [190]. Experimentelle Hinweise, die in Kap. 9 vorgestellt werden, lassen vermuten, daß der erste angeregte A_g -Zustand in den Diphenylpolyenen nicht in der Polyen-Einheit seinen Ursprung hat. Viel wahrscheinlicher ist eine Deutung als Charge-Transfer Übergang unter Beteiligung der Phenylringe.

Paradoxerweise ist die Situation bei den unsubstituierten Polyenen genau umgekehrt. Der A_g -Zustand läßt sich ohne Schwierigkeiten langwellig berechnen, aber ein eindeutiger Beweis seiner Existenz konnte bisher nicht gegeben werden.

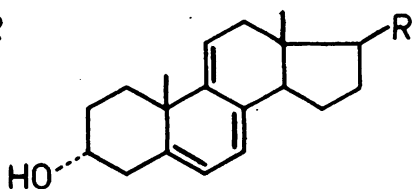
Allerdings gibt es deutliche Hinweise, daß der Zustand zumindest in Hexatrien und den höheren Polyenen der langwelligste Übergang ist. So existiert ein Zweiphotonenspektrum des Hexatriens nach der "thermal-blooming"-Methode, welches die Autoren allerdings im gegenteiligen Sinne deuten, da deren PPP-Rechnung durch die Restriktion des Pairing-Theorems die Intensitäten nicht richtig wiedergeben kann [191]. Mit unserem CNDO-SDCI-Verfahren läßt sich das Spektrum aber durchaus in dem Sinne interpretieren, daß der A_g -Zustand der niedrigste angeregte Zustand ist. (Anhang II).

Ein indirekter Nachweis eines verbotenen langwelligen Überganges ist der Vergleich von integrierter Oszillatorenstärke im UV-Spektrum und der Fluoreszenzabklingdauer. Ist die Abklingdauer wesentlich länger als nach der Oszillatorenstärke zu erwarten, ist es sehr wahrscheinlich, daß die Fluoreszenz aus dem verbotenen Zustand kommt [192]. Der Verdacht läßt sich erhärten, wenn die O-O Banden von Absorption und Fluoreszenz nicht übereinstimmen.

Die Polyen-Grundkörper zeigen nun keine oder nur extrem schwache Fluoreszenz, da die Flexibilität des Molekülgerüsts strahlungslose Deaktivierungsprozesse bevorzugt. Bettet man aber die Polyen-Einheit in ein starres Molekülgerüst ein, so lassen sich Abklingdauern der Fluoreszenz bestimmen. Solche Messungen wurden jüngst an zwei Steroidsystemen vorgenommen, die jeweils eine Hexatrieneinheit enthalten [193]:



A: $\tau = 7.8 - 25 \text{ nsec}$



B: $\tau = 2.4 - 5.6 \text{ nsec}$

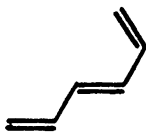
Das Molekül A zeigt dabei eine sehr lange Abklingdauer, die zu einem verbotenen Übergang gehört. In diesem System wäre demnach der A_g -Zustand der erste angeregte Zustand. Dagegen entspricht die Abklingdauer im anderen Isomeren der stark erlaubten B_u -Bande des UV-Spektrums.

Die Reihenfolge der ersten beiden angeregten Zustände des Hexatriens scheint also von der Konformation der Trieneinheit abzuhängen. Es wurde deshalb untersucht, in wieweit sich durch die Fixierung bestimmter Konformationen die Lage des A_g -Zustandes beeinflussen läßt.

Lokale Minima der Energiehyperfläche werden jeweils an den Punkten erwartet, an denen die beiden C-C Einfachbindungen und die mittlere Doppelbindung cis oder trans konfiguriert sind. Folgende Isomere sind möglich:



ttt



ttc



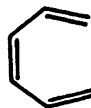
tct



cct



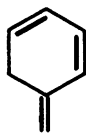
ctc



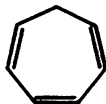
ccc

In den beiden Systemen cct und ccc treten starke Wechselwirkungen zwischen H-Atomen auf.

Es wurden daher die realistischen Systeme:



cct



ccc

herangezogen. Im Cycloheptatrien ccc ist die Trieneinheit nicht mehr planar. Für dieses System wurde die Struktur mit dem MNDO-Verfahren optimiert [194-197].

Alle anderen Geometrien wurden mit Standard-Bindungslängen und -winkeln bestimmt.

Die CI-Rechnungen verwenden eine Basis der Form SDCI/P (200 $\pi \pi^*$) für alle planaren Systeme. Cycloheptatrien wurde mit einer SDCI/P(200) Basis berechnet.

Im Rahmen des PPP-Modells haben die ersten vier angeregten Zustände des Hexatriens die Symmetrien A_g^- , B_u^+ , B_u^- und A_g^+ . Im CNDO-Modell wird die Plus/Minus-Symmetrie aufgehoben, und in den meisten Isomeren ebenfalls die räumliche Symmetrie. Dennoch kommt es nicht zu einer vollständigen Vermischung der Zustände. Sie lassen sich ganz im Gegenteil an Hand ihres Korrelationsverhaltens (Anteil doppelt angeregter Konfigurationen) und ihrer CI-Eigenvektoren eindeutig den vier PPP-Zuständen zuordnen.

Das Resultat dieser Zuordnung ist in Tab. 10 zusammengestellt. Die zu erwartenden Bandenverschiebungen gehen aus dem Korrelationsdiagramm Abb. 9 hervor. Da die Zuordnung derart problemlos ist, werden die vier betrachteten Zustände im weiteren Verlauf der Diskussion mit ihren PPP-Bezeichnungen benannt, auch wenn die tatsächliche Symmetrie niedriger ist.

		kK	f	δ	Ω	%D
"B _u ⁺ "	ttt	40.9	.9466			3.1
	tct	40.9	.8463	.0030	1.50	3.3
	ctt	38.3	.4385	.2303	.90	6.4
	ctc	36.8	.4217			2.0
	cct	34.7	.1678	.0054	.43	14.9
	ccc	34.0	.1030	.0003	1.50	2.4
"A _g ⁻ "	ttt	39.7		3.5111	.86	52.3
	tct	39.5	.0007	1.3587	.42	49.8
	ctt	39.1	.0622	2.0986	.91	50.3
	ctc	38.4		1.7478	.89	56.7
	cct	38.0	.1031	.4279	.42	39.2
	ccc	38.9	.0102	.8004	.53	34.1
"B _u ⁻ "	ttt	46.2	.0090			39.5
	tct	46.4	.0027	1.8851	1.50	40.0
	ctt	46.1	.0081	.0371	1.49	41.1
	ctc	46.2	.0354			43.0
	cct	44.8	.0070	1.5647	1.50	40.7
	ccc	45.7	.0092	1.2917	1.50	37.4
"A _g ⁻ "	ttt	55.6		17.0893	.65	9.3
	tct	55.5	.0457	14.8094	.64	10.3
	ctt	54.6	.3282	15.1650	.61	11.0
	ctc	52.8		14.8117	.64	11.5
	cct	50.8	.3313	7.8068	.60	14.1
	ccc	52.6	.2061	8.7865	.51	28.3

Tab. 10: Anregungsenergien (in kK) , Oszillatorenstärken und Zweiphotonenparameter für einige Konformeren des Hexatriens. Die letzte Spalte (%D) gibt den Anteil doppelt angeregter Konfigurationen in den betrachteten Zuständen.

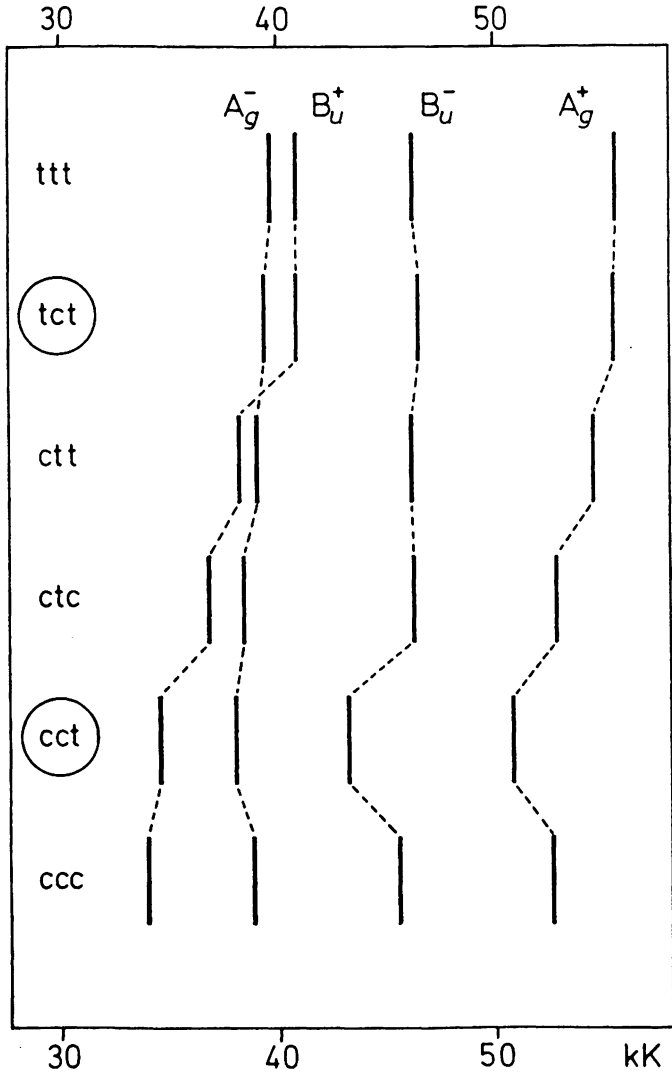


Abb. 9: Geometrieeffekte auf die Bandenlagen
im Hexatrien. Die den beiden experimentell
untersuchten Steroidsystemen entsprechenden
Isomere sind durch Kreise markiert.

Zunächst ist erstaunlich, daß ausgehend von der all-trans-Form ttt mit Einführung einer cis-Verknüpfung der mittleren Doppelbindung für die Bandenlagen praktisch keine Verschiebungen vorausgesagt werden. Diese Prognose wird von den UV-Spektren der beiden unsubstituierten Hexatrien-Isomeren bestätigt [169]. Darauf wurde bereits bei der Analyse beider Spektren in der ersten Publikation (Anhang I) hingewiesen.

Wird an Stelle einer Doppelbindung eine formale Einfachbindung cis-konfiguriert, wie es im Isomeren ctt der Fall ist, kommt es dagegen zu einer Absenkung des B_u^+ -Zustandes unter den A_g^- -Zustand. Gleichzeitig gibt der B_u^+ -Zustand einen großen Teil seiner Oszillatorenstärke an den A_g^+ -Zustand ab. Dieser wird daher als sogenannte cis-Bande im UV-Spektrum sichtbar.

Die Einführung einer weiteren s-cis-Einheit im Isomeren ctc läßt die Plus-Zustände noch einmal in der Energie absinken. Da dieses System wieder ein Symmetriezentrum besitzt, verschwindet aber die Oszillatorenstärke der cis-Bande A_g^+ . In den vier bis hierhin betrachteten Konformeren bleibt die Lage der beiden Minus-Zustände A_g^- und B_u^- fast konstant.

Im Isomeren cct tritt zu den cis/trans-Effekten noch der induktive Effekt der Methylengruppe. Neben dem erwarteten weiteren Absinken der Zustände B_u^+ und A_g^+ tritt nun zum erstenmal auch eine starke Absenkung des B_u^- -Zustandes auf. Bemerkenswert ist weiterhin, daß mit diesem weiteren "Einrollen" der Trien-Einheit die Intensität der cis-Bande A_g^+ doppelt so groß wird wie die der eigentlichen Polyen-Bande B_u^+ . Dies bleibt auch beim Cyloheptatrien ccc der Fall. Dagegen rücken die Zustände B_u^- und A_g^+ wieder zu höheren Energien. Hier wirkt vermutlich die Verdrillung der Trien-Einheit dem induktiven Effekt der Methylengruppe entgegen. Letzterer wird außerdem umso geringer er-

wartet, je weiter vom Zentrum der Polyeneinheit entfernt die Störung angreift.

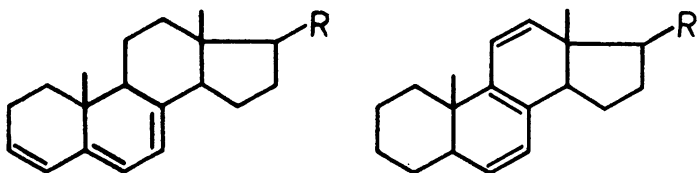
Für die Spektren der betrachteten Substanzen erwartet man also folgende Beobachtungen:

- i Der erste beobachtete Übergang im UV-Spektrum ist immer der " B_u^+ ". Seine Intensität nimmt in der Reihe $ttt > tct > ctt > ctc > cct > ccc$ ab.
- ii Der " A_g^- "-Zustand sollte im UV-Spektrum nur beim Isomeren cct beobachtbar sein.
- iii Die beiden Isomeren ctt und cct zeigen im UV-Spektrum zusätzlich die intensive cis-Bande " A_g^+ ".
- iv Der " A_g^- "-Zustand zeigt mittlere Zweiphotonenintensität und sollte sich im Zweiphotonenspektrum nachweisen lassen. Im Isomeren ctt liegen aber " A_g^- " und " B_u^+ " so dicht zusammen, daß auch der letztere Zustand Zweiphotonenintensität erhält.
- v Der " A_g^+ "-Zustand sollte in allen Zweiphotonenspektren den intensivsten Übergang verursachen.
- vi Für den " B_u^- "-Zustand, der im UV-Spektrum nicht sichtbar sein sollte, wird in den Isomeren tct und cct deutliche Zweiphotonenintensität berechnet. Man könnte gewissermaßen hier von einer Zwei-Photonen-cis-Bande sprechen.

Diese Resultate sind in schöner Übereinstimmung mit den Fluoreszenzdaten an den oben genannten Steroidsystemen. Die Messung der Zweiphotonenspektren dieser Systeme dürfte auf Grund der beobachteten Fluoreszenz möglich sein und weitere wertvolle Aufschlüsse liefern, vor allem in Bezug auf die Lokalisierung des " B_u^- "-Zustandes.

Da sich die Isomeren ttt und ccc im zugrunde gelegten Steroid-System nicht realisieren lassen, bilden die beiden bereits untersuchten Systeme bezüglich der Lage der ersten

beiden Übergänge die Extremfälle (vergl. Abb. 9). Mögliche Isomere mit den Strukturelementen ctt und ctc sind zum Beispiel:



Eine Messung dieser Systeme könnte darüber Auskunft geben, an welchem Punkt die Vertauschung des " A_g^- " und " B_u^+ "-Zustands wirklich eintritt. Den Resultaten der Rechnung zu Folge sollte in beiden Molekülen der " B_u^+ "-Zustand bereits vorne liegen.

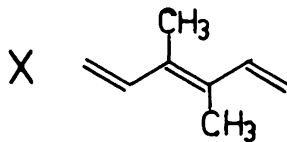
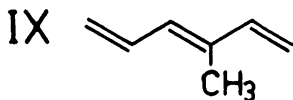
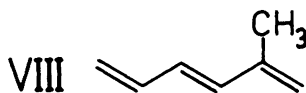
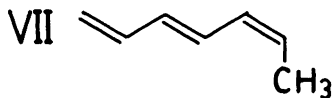
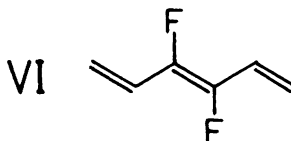
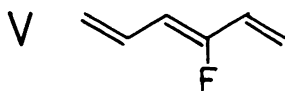
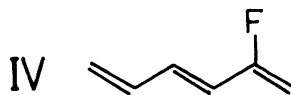
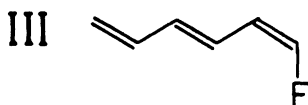
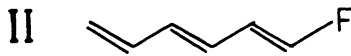
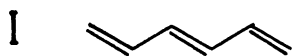
7.2. Substituenteneffekte

Die Veränderung der Geometrie des Hexatriens hat in den meisten Fällen ein Absinken des B_u^+ -Zustandes unter den $2A_g^-$ -Zustand zur Folge. Nur im tct-Isomeren behalten beide Banden ihre Position. Um den A_g^- -Zustand experimentell gut lokalisieren zu können, wäre dagegen ein System wünschenswert, in welchem der Abstand beider Zustände möglichst groß ist und der A_g^- -Zustand vorne liegt.

Dies könnte durch die Einführung von Substituenten geschehen, welche die Symmetrie so erniedrigen, daß beide Zustände miteinander wechselwirken und auseinanderweichen. Natürlich dürfte sich der Charakter beider Übergänge nicht allzu stark angleichen.

Man erwartet eine Abhängigkeit des Substituenteneinflusses von seiner Position und seinem induktiven Effekt. Als Modell

für einen -I-Substituenten wurde Fluor gewählt, für einen +I-Substituenten die Methylgruppe. Folgende Systeme wurden berechnet:



Die SDCI-Resultate für die niedrigsten angeregten Zustände dieser Moleküle sind in Tab. 11 zusammengefaßt. Die Lagen der Energieniveaus sind im Korrelationsdiagramm Abb. 10 gegenübergestellt.

Aus den Anteilen doppelt angeregter Konfigurationen (Tabelle 11, letzte Spalte) ersieht man leicht, daß alle Zustände

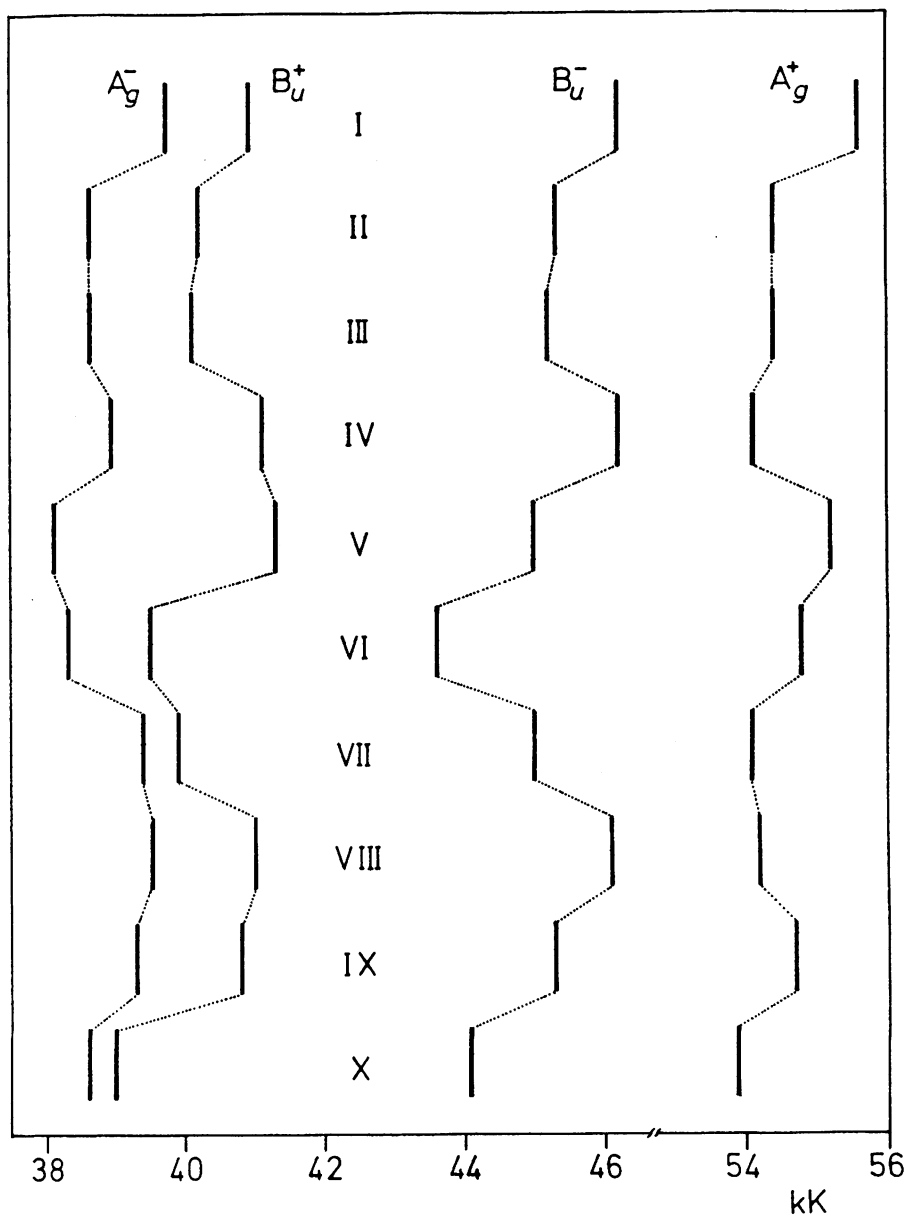


Abb. 10: Substituenteneffekte im Hexatrien-System.
CNDO-SDCI-Modellrechnung

		kK	f	δ	Ω	$\%D$
"A _g ⁻ "	I	39.7		3.5111	.86	52.3
	II	38.6	.0331	3.0640	.89	51.2
	III	38.6	.0001	3.2858	.87	53.2
	IV	38.9	.2294	2.5521	.88	40.4
	V	38.1	.2796	2.6261	.89	36.1
	VI	38.3		3.3963	.90	51.1
	VII	39.4	.1062	3.7950	.86	45.2
	VIII	39.5	.0996	3.7512	.85	46.8
	IX	39.3	.3743	2.0922	.96	31.1
	X	38.6	.1475	2.7504	.96	41.4
"B _u ⁺ "	I	40.9	.9466			3.1
	II	40.2	.9136	.2964	.63	4.9
	III	40.1	.9615	.2029	.60	3.3
	IV	41.1	.6717	1.6727	.75	16.6
	V	41.3	.6465	1.3196	.60	18.3
	VI	39.5	.8748			5.1
	VII	39.9	.8708	.1357	1.39	9.4
	VIII	41.0	.8297	.2144	1.00	9.1
	IX	40.8	.5590	1.5672	.87	22.3
	X	39.0	.7049	.4505	1.08	12.5
"B _u ⁻ "	I	46.2	.0090			39.5
	II	45.3	.0020	.0547	.79	40.3
	III	45.2	.0057	.1292	.74	40.4
	IV	46.2	.0562	.0068	.42	38.8
	V	45.0	.0002	.2722	.60	39.6
	VI	43.6	.0227			40.4
	VII	45.0	.0069	.0426	.72	40.0
	VIII	46.1	.0300	.0006	.85	39.7
	IX	45.3	.0007	.0981	.63	39.6
	X	44.1	.0253	.0002	1.29	39.0

		kK	f	δ	Ω	%D
"A _g ⁺ "	I	55.6		17.0893	.65	9.3
	II	54.4	.0015	13.0509	.68	9.4
	III	54.4	.0008	10.4822	.67	8.9
	IV	54.1	.0014	4.4337	.62	5.3
	V	55.2	.0018	26.1145	.65	12.7
	VI	54.8		40.9714	.65	16.2
	VII	54.1	.0026	9.7928	.67	8.5
	VIII	54.2	.0025	5.2333	.64	5.2
	IX	54.7	.0022	24.0531	.64	11.2
	X	53.9	.0002	41.9286	.64	15.3
"A _g ⁻ "	I	61.1		20.2965	.71	76.5
	II	59.4	.0000	18.7421	.71	77.1
	III	59.4	.0005	20.4828	.72	77.3
	IV	59.8	.0002	30.5635	.70	74.2
	V	60.4	.0160	7.9964	.79	69.5
	VI	59.7		2.0012	1.21	80.7
	VII	60.3	.0004	41.0889	.71	73.3
	VIII	60.2	.0033	29.6545	.70	71.9
	IX	60.3	.0298	20.5302	.73	51.2
	X	59.9	.0005	5.3405	1.08	75.4

Tab. 11: CNDO-SDCI Resultate für Anregungsenergien und Übergangswahrscheinlichkeiten zu den niedrigsten angeregten Zuständen in verschiedenen substituierten Hexatrienen.

ihren kovalenten bzw. ionischen Charakter behalten. Wie schon im vorangegangenen Abschnitt werden deshalb für die Zustände einheitlich die Bezeichnungen der PPP-Theorie verwendet. Die stärksten Mischungseffekte zeigen die Systeme V und IX, die in 3-Stellung einfach substituiert sind. Für den Fluor-Substituenten folgt daraus eine starke Aufspaltung der Zustände " A_g^- " und " B_u^+ ". Überhaupt führt Fluor-Substitution immer zur Vergrößerung dieses Abstandes. Die einzige Ausnahme bildet das System VI, das zweifach substituiert ist.

In ihm existiert wieder ein Symmetriezentrum, und der Abstand beider Zustände ist fast identisch mit dem im unsubstituierten System. Offensichtlich besteht der Haupteffekt der Fluor-Gruppe in einer gleichstarken Rotverschiebung beider Zustände, zu der bei Symmetrierniedrigung noch eine Aufspaltung hinzukommt.

Durch Methylsubstitution wird im Falle von VII und X der Abstand beider Zustände nicht vergrößert, sondern auf ein Drittel gegenüber dem unsubstituierten System verringert. In den beiden übrigen Isomeren VIII und IX bleibt der Abstand fast unverändert.

Da die Symmetrierniedrigung aber in jedem Fall zu einer Aufspaltung führen muß - (in X sind die Methylgruppen so gestellt, daß kein Inversionszentrum entsteht) - kann die Ursache für dieses Verhalten nur in einer stärkeren Rotverschiebung für den " B_u^+ "-Zustand liegen, die die Aufspaltung überkompensiert.

Dieser Effekt läßt sich im PPP-Modell simulieren, indem man das Diagonalelement am substituierten Zentrum variiert [198]:

$$\tilde{\alpha} = \alpha_c - \beta_c \cdot k$$

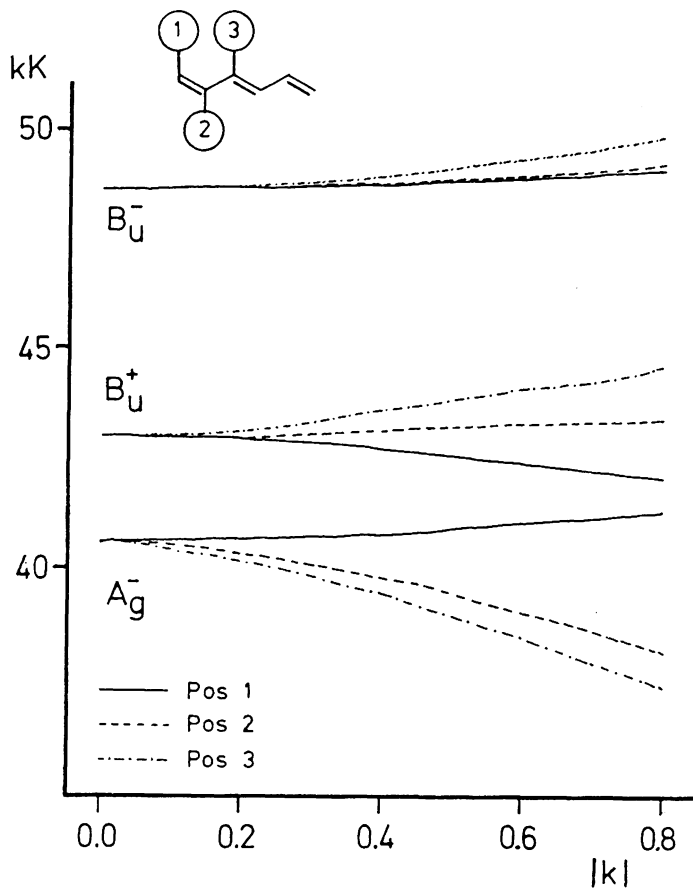


Abb. 11: PPP-Simulation des Substituenteneffektes auf die niedrigsten angeregten Zustände des Hexatriens

In Abb. 11 sind die Energien der Zustände " A_g^- " und " B_u^+ " als Funktion von k für die drei Substitutionsmöglichkeiten wiedergegeben. Interessant ist nun, daß die Umkehrung des Vorzeichens von k zu exakt demselben Ergebnis führt, das heißt, -I-Effekt und +I-Effekt sollten das Spektrum im gleichen Sinne verändern. Daß dies im CNDO/S-Modell mit Fluor nicht der Fall ist, läßt sich als eine Folge des +M-Effektes dieses Substituenten deuten, der im PPP-Modell nicht erfaßt wird.

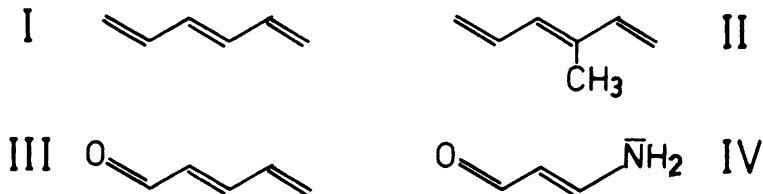
Zusammenfassend kommt man zu dem Schluß, daß die Isomeren IV und V am ehesten eine Beobachtung des " A_g^- "-Zustandes gestatten sollten. Allerdings beträgt seine Oszillatorenstärke bereits 10 % der des " B_u^+ "-Zustandes, und die berechneten Zweiphotonenquerschnitte sind von gleicher Größenordnung. In den entsprechenden Spektren wird man demnach je zwei überlappende Banden erwarten. Die berechnete Abstandsvergrößerung verglichen mit Hexatrien läßt aber eine Auflösung beider Zustände als möglich erscheinen. Wenn diese beiden Systeme allerdings ebenso wenig fluoreszieren wie die Stammverbindung, müßte für die Messung der Zweiphotonenspektren auf die aufwendigere "thermal blooming-Methode" zurückgegriffen werden.

7.3. Zweiphotonenspektren polarer Systeme

Die bisher untersuchten Systeme stellen meist wenig polare Kohlenwasserstoffe dar. Geht man zu polaren Molekülen über, erwartet man - in der Sprache der VB-Methode - eine Zunahme des Gewichts ionischer Strukturen. Da die niedrig liegenden Zweiphotonenübergänge meist zu kovalenten Zuständen gehören, sollten die Zweiphotonenspektren mit zunehmender Polarität des Moleküls starke Veränderungen zeigen. Der Effekt sollte für Zweiphotonenintensitäten größer sein als für die UV-Intensitäten, da erstere vom gesamten Eigenwertspektrum des Moleküls abhängen.

Als Modellsubstanzen wurden vier Systeme mit ähnlicher

Elektronenstruktur, aber steigender Polarität gewählt:



- I All-trans Hexatrien ist völlig unpolar und gehört zur Punktgruppe C_{2h} . Die Auswahlregeln für Ein- und Zweiphotonenanregung sind streng alternativ.
- II Substitution eines Wasserstoff-Atoms durch eine Methylgruppe dürfte die Polarität des Moleküls kaum verändern, aber die Aufhebung der Inversionssymmetrie sollte eine Mischung von A_g und B_u -Zuständen erlauben.
- III Ersetzt man eine Methylengruppe durch Sauerstoff, erhält man ein deutlich polares Molekül. Außerdem treten nun $n \rightarrow \pi^*$ Übergänge von den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs neu im Spektrum auf. Dieses Molekül kann man als Modell für das Visual-Chromophor Retinal ansehen, welches ebenfalls einen Polyen-Aldehyd darstellt.
- IV Das 3-amino-Propenal ist das erste Glied in der Reihe der Merocyanin-Farbstoffe. Von diesen Substanzen ist bekannt, daß sie starke Änderungen des Dipolmomentes im angeregten Zustand aufweisen [199].

Die Berechnung der vier Systeme wurde in einer SDCI/P (300) Basis vorgenommen. Diese Basis wurde an Stelle der SDCI/P (200 $\pi\pi^*$) gewählt, um auch die $n \rightarrow \pi^*$ Anregungen in den Systemen III und IV untersuchen zu können. Alle Parameter sind dem CNDO/S-Verfahren entnommen, insbesondere der β -Parameter für Sauerstoff, der von Jaffe erst kürzlich zu -30.0 eV bestimmt wurde [200].

In zwei jüngst publizierten Untersuchungen auf PPP-Niveau werden Zweiphotonenquerschnitte für Polyen-Systeme mit polaren Substituenten berechnet [40,41]. Die Autoren verwenden dafür die Formel 2.20, lassen aber in der Summe über alle Zwischenzustände den Grundzustand und den Endzustand weg. Daß dies falsch ist, haben wir schon in Kapitel 2.1 gezeigt. Um zu demonstrieren, daß die Fehler von erheblicher Größenordnung sein können, wurden die Zweiphotonenquerschnitte für die betrachteten Systeme mit beiden Formeln bestimmt.

In Tabelle 12 sind die Resultate für die niedrigsten angeregten Zustände zusammengefaßt.

Obwohl die Aufhebung der Inversions-Symmetrie allen $\pi \rightarrow \pi^*$ Anregungen in den Systemen II, III und IV erlaubt, miteinander zu mischen, können die resultierenden Zustände doch ohne Schwierigkeiten den Zuständen des Hexatriens zugeordnet werden. Dies kann leicht durch Zuordnung der Molekülorbitale und Vergleich der CI-Eigenvektoren durchgeführt werden.

Das Resultat dieser Zuordnung zeigt das Korrelationsdiagramm Abb. 12: Die "kovalenten" Zustände " B_u^- " und " A_g^- " werden mit zunehmender Polarität des Systems zu höheren Anregungsenergien verschoben. Die "ionischen" Zustände " A_g^+ " und " B_u^+ " sind dagegen ziemlich unempfindlich und behalten nahezu ihre Energie. Für polare Moleküle werden also die starken Korrelationseffekte der doppelt angeregten Konfigurationen auf die kovalenten Zustände zum großen Teil wieder kompensiert durch diesen Polaritäts-Effekt. Folglich sollte der berühmte " A_g^- "-Zustand der Polyene in den betreffenden Polyen-Aldehyden (wie etwa auch Retinal) deutlich höher in der Energie liegen.

Bei der Betrachtung der Anteile doppelt angeregter Konfigurationen in den angeregten Zuständen macht man in den Systeme-

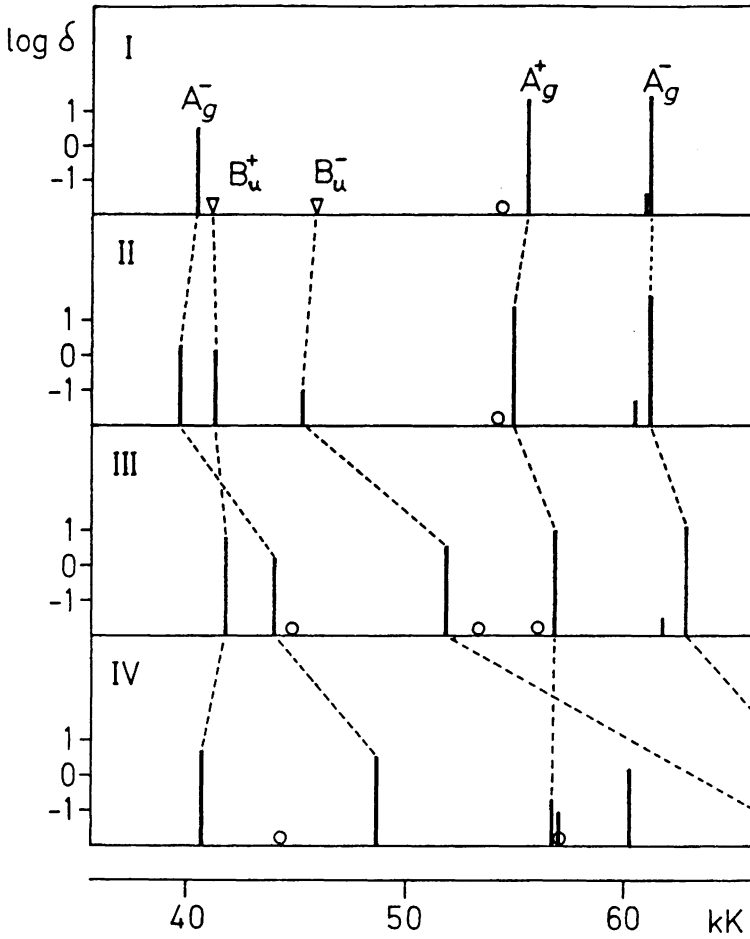


Abb. 12: Zweiphotonen-Übergänge in polaren Hexatrien-
systemen. CNDO-SDCI-Modellrechnung

		richtige Formel				"falsche" Formel		
		kK	f	δ	Ω	δ	Ω	%D
I	A_g^-	40.3		3.3047	.90			6.2
	B_u^+	40.9	.9723					51.8
	B_u^-	45.8	.0057					2.9
	$\sigma\pi^*$	54.5		.0008	1.50			40.2
	A_g^+	55.6		19.1955	.66			3.1
	$\sigma\pi^*$	61.1		.0329	1.50			9.6
	A_g^-	61.2		25.0820	.73			4.1

II	" A_g^- "	39.6	.3089	2.1010	1.00	.2150	1.47	34.3
	" B_u^+ "	41.1	.6466	1.2684	.90	.3060	.84	18.3
	" B_u^- "	45.3	.0016	.1065	.62	.1130	.63	40.3
	$\sigma\pi^*$	54.3	.0002	.0021	1.50	.0021	1.50	3.2
	" A_g^+ "	55.0	.0024	25.8583	.65	25.9002	.65	11.3
	$\sigma\pi^*$	60.6	.0003	.0494	1.50	.0050	1.50	3.7
	" A_g^- "	61.1	.0407	47.1531	.69	46.0101	.69	36.6

III	$n \rightarrow \pi^*$	26.3	.0001	.0009	1.50	.0009	1.50	10.5
	"B _u ⁺ "	41.7	.7819	7.0155	.66	.5692	.95	5.5
	"A _g ⁻ "	44.0	.1244	1.5634	1.02	.8917	1.29	44.1
	$n \rightarrow \pi^*$	44.7	.0001	.0049	1.50	.0024	1.50	39.8
	"B _u ⁻ "	51.8	.0084	3.6231	.71	3.3976	.75	36.2
	$\sigma\pi^*$	53.4	.0014	.0088	1.50	.0059	1.50	15.1
	$\sigma\pi^*$	56.2	.0017	.0009	1.50	.0171	1.50	53.0
	"A _g ⁺ "	56.9	.0041	9.9227	.67	10.0608	.68	8.0
	$\sigma\pi^*$	61.9	.0003	.0347	1.50	.0289	1.50	18.1
	"A _g ⁻ "	62.9	.0571	13.0465	.72	13.6352	.72	16.6
IV	$n \rightarrow \pi^*$	24.7	.0001	.0015	1.50	.0004	1.50	10.0
	"B _u ⁺ "	40.6	.5132	4.9678	.65	.1210	1.48	5.3
	$n \rightarrow \pi^*$	44.3	.0013	.0074	1.50	.0007	1.50	41.8
	"A _g ⁻ "	48.8	.0187	3.3181	.77	3.0501	.90	36.3
	"A _g ⁺ "	56.8	.0146	.1816	.50	.2060	.61	14.1
	$\sigma\pi^*$	57.0	.0018	.1307	1.50	.0096	1.50	8.6
	$\sigma\pi^*$	60.3	.0053	1.5834	1.50	1.5011	1.50	4.7

Tab. 12: CNDO-SDCI Resultate für die polaren Polyen-Systeme I-IV.
Anregungsenergien (in kK), Oszillatorenstärken und Zwei-
photonenparameter mit richtiger und "falscher" Summierung.

men III und IV eine überraschende Beobachtung. Üblicherweise zeigen nämlich $\sigma \rightarrow \pi^*$ Übergänge nur extrem kleine Korrelationseffekte. Durch die Einbeziehung doppelt angeregter Konfigurationen werden sie daher meist um ca 4000 cm^{-1} zu höheren Energien geschoben. Hier aber tauchen nun Übergänge auf, für die der Anteil doppelt angeregter Konfigurationen im Bereich von 40 % bis über 50 % gefunden wird. Allerdings lassen die berechneten Intensitäten eine experimentelle Beobachtung als recht unwahrscheinlich erscheinen.

Auf die berechneten Einphotonenspektren haben alle diese Bandenverschiebungen kaum einen Einfluß. Der einzige intensive Übergang im Hexatrien ist $1A_g^- \rightarrow 1B_u^+$. Durch die Erniedrigung der Symmetrie wird ein Teil der Intensität auf den dicht daneben liegenden $1A_g^- \rightarrow 2A_g^-$ Übergang übertragen. Dieser Anteil fällt aber stark ab, je weiter beide Übergänge auseinander rücken. Deshalb sollte in den UV-Spektren aller vier Systeme nur ein dominanter Übergang bei etwa 40 kK zu sehen sein.

Die UV-Spektren des Hexatriens und des Sorbinaldehydes bestätigen diese Vermutung. Das Gasspektrum des Hexatriens [169] zeigt als intensivste Bande die B_u -Anregung bei 39.8 kK. Dies stimmt mit der berechneten Anregungsenergie von 40.9 kK ausgezeichnet überein. Der Sorbinaldehyd kann als Methylderivat von III angesehen werden. Sein UV-Spektrum [277] zeigt neben dem extrem schwachen $n \rightarrow \pi^*$ Übergang bei 29.4 kK ($\epsilon = 43$) nur eine dominierende Bande bei 38.4 kK ($\epsilon = 25000$). Die berechneten Werte für beide Übergänge, 26.3 kK ($f = 0.0001$) und 41.7 kK ($f = 0.78$), stehen damit in ausgezeichneter Übereinstimmung. Die berechnete Verschiebung der intensiven Bande ist 0.8 kK, die experimentelle -1.4 kK. Berücksichtigt man für das Lösungsmittel-Spektrum des Sorbinaldehydes noch einen "Solvent-shift" [199b] von etwa 2-3 kK, so hat man auch für diese geringfügige Diskrepanz eine ausreichende Erklärung. Die Behauptung, daß die Einführung polarer Gruppen

die Lage der " B_u "-Bande nur unwesentlich beeinflusst, läßt sich demnach also auch experimentell stützen.

Ganz anders liegen die Dinge jedoch bei den berechneten Zweiphotonenspektren. Im Bereich unterhalb 60 kK sollte Hexatrien zwei erlaubte Übergänge zeigen:

$1A_g \rightarrow 2A_g$ ($\bar{\delta} = 3.30$) und $1A_g \rightarrow 1A_g$ ($\bar{\delta} = 19.2$). Nach Erniedrigung der Symmetrie in II erhält der " B_u "-Zustand plötzlich ebenfalls hohe Zweiphotonenintensität, welche im Falle von III und IV noch die des " $2A_g$ "-Zustandes übersteigt! In einem System wie z.B. III ließe sich also hohe Intensität im Einphotonen- und Zweiphotonenspektrum im Anfangsbereich des Spektrums alleine auf der Basis des " B_u^+ "-Zustandes erklären. Kein " A_g^- "-Zustand braucht zur Erklärung eines solchen Sachverhaltes angenommen werden! Diese Tatsache ist von großer Bedeutung, wenn man versucht, einen "verbotenen A_g^- -Zustand" in polaren Polyen-Systemen wie etwa Retinal mit Hilfe der Zweiphotonenspektroskopie zu lokalisieren.

Beim Übergang vom System I zu IV fällt die Zweiphotonenintensität des " $1A_g^+$ "-Zustandes steil ab. Der " B_u^- "-Zustand nimmt gleichzeitig an Intensität zu, wird aber stark zu hohen Energien verschoben. Der Schwerpunkt des Spektrums verlagert sich damit zunehmend in die erste Bande. Dies sieht man besonders schön in Abb. 13, in der die Zweiphotonenspektren durch Superposition von Lorentz-Kurven (0.2 eV Halbwertsbreite) simuliert sind.

Betrachten wir zum Schluß den Fehler, den eine Vernachlässigung von Anfangs- und Endzustand in der Berechnung von $\bar{\delta}$ erzeugt. Wie schon im Kapitel 2 diskutiert, sollten nur Übergänge mit großer Oszillatorenstärke einen deutlichen Effekt zeigen. In unserem Fall kommen dafür nur der " B_u^+ " und der " A_g^- "-Zustand in Frage. Tatsächlich ist die Differenz der beiden Formeln in allen anderen Fällen vernachlässigbar (siehe Tab. 12). Für den " B_u^+ "-Zustand aber findet man, daß die vernachlässigten

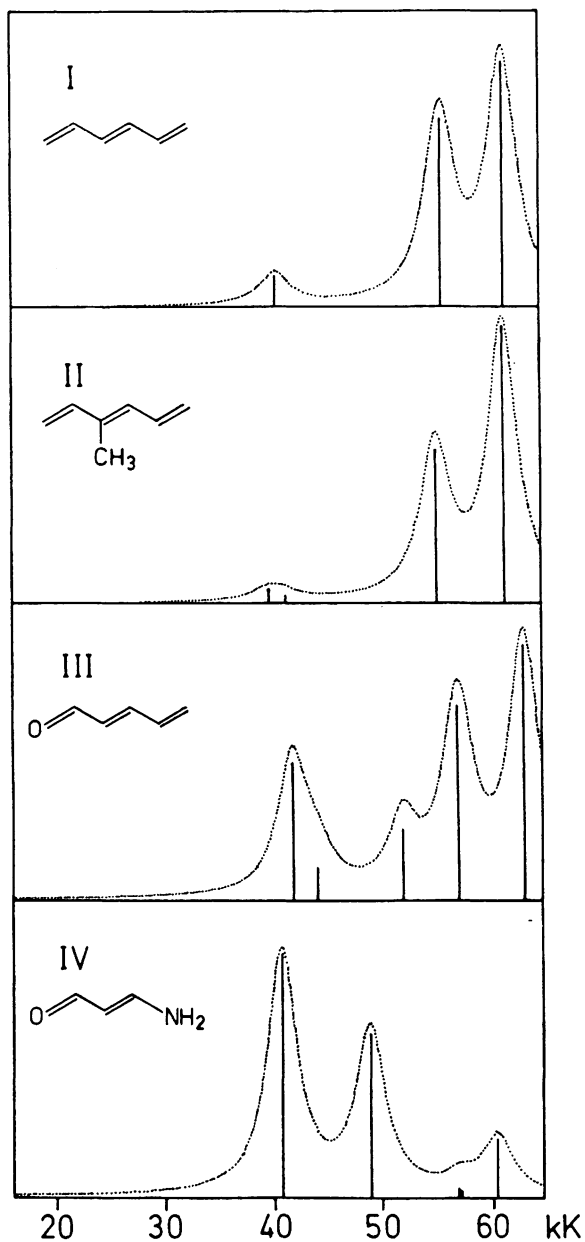


Abb. 13: simulierte Zweiphotonenspektren

Terme 92 % - 98 % der Intensität liefern! Die Zweiphotonenanregung dieses Zustandes geht daher im wesentlichen ohne Beteiligung von Zwischenzuständen vor sich. Ein solcher Effekt ist bisher noch nicht postuliert worden.

Einen Test für die Güte der Voraussage sollte die Messung des Intensitätsverhältnisses $\delta(B_u^+) : \delta(A_g^-)$ darstellen. Für die Systeme III und IV sind die postulierten Werte 4.5 und 1.5, mit der "falschen Formel" dagegen nur 0.64 und 0.04.

Aus allen Beobachtungen kann man folgende verallgemeinerte Schlüsse ziehen:

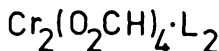
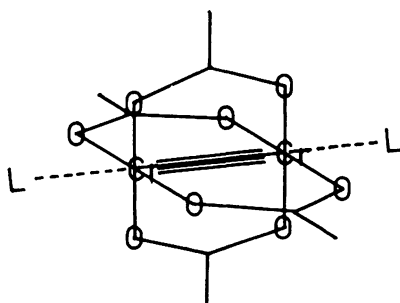
- i In polaren Molekülen können einige Zustände durch einen Zweiphotonenprozeß angeregt werden, der keine Zwischenzustände erfordert.
- ii Polare Substituenten haben auf das Zweiphotonenspektrum deutlich größere Einflüsse als auf das Einphotonenspektrum.
- iii In polaren Polyen-Systemen erhält der " B_u^+ "-Zustand starke Zweiphotonenintensität durch den in i) erwähnten Prozeß. Er kann deshalb im Zweiphotonenspektrum einen " A_g^- "-Zustand vortäuschen.
- iv Der berühmte " A_g^- "-Zustand der Polyene steigt mit zunehmender Polarität des Moleküls stark in der Energie an. Er liegt deshalb in Polyen-Aldehyden möglicherweise oberhalb des " B_u^+ "-Zustandes, selbst wenn er im entsprechenden Polyen unterhalb desselben liegt.
- v In Systemen mit freien Elektronenpaaren können auch $n\pi^*$ Übergänge mit sehr hohem Anteil doppelt angeregter Konfigurationen und starkem Korrelationseffekt auftreten.

7.4. Metallkomplexe

Da das CI-Programm an ein CNDO-Paket angeschlossen wurde, welches von Freund [133, 134] auf Übergangsmetalle erweitert worden ist, ergab sich erstmals die Möglichkeit von CNDO-CI Rechnungen an Metallkomplexen. Die Parametrisierung folgt aber in diesem Falle nicht dem CNDO/S-Schema, sondern basiert auf der ursprünglichen CNDO/2-Parametrisierung, wobei für die Metallatome die Slaterexponenten der s, p und d-Orbitale entkoppelt wurden. Die Parameterwerte wurden zur Beschreibung der Ionisierungsspektren gewählt [201-203], waren aber auch bei der Behandlung anderer Grundzustandseigenschaften erfolgreich [204, 205]. CNDO-CI-Rechnungen mit diesem Hamiltonoperator wurden bisher auf zwei Fragestellungen angewandt. Diese betreffen im ersten Fall Grundzustände, im zweiten Fall die angeregten Zustände von Metallcarbonylen.

7.4.1. Grundzustände

Aus ab-initio-Rechnungen an zweikernigen Metallcarbonylen ist bekannt, daß sich Bindungen zwischen Chrom-Atomen oft nicht auf dem Niveau der SCF-Rechnung richtig beschreiben lassen [206-208]. Ein Beispiel ist der Komplex:



Ohne axiale Liganden L findet die CNDO-SCF-Rechnung eine Vierfachbindung zwischen beiden Chromatomen, mit Wasser als

axialem Ligand dagegen nur eine Doppelbindung. Ab-initio-SCF-Rechnungen finden für beide Systeme überhaupt keine resultierende Bindung [206-208]. Erst unter zusätzlicher Berücksichtigung von Korrelationseffekten durch eine CI-Rechnung ließ sich eine Vierfachbindung erhalten [207, 208]. Auf Grund dieser Beobachtung wurden für beide Systeme umfangreiche CI-Rechnungen mit doppelt angeregten Konfigurationen durchgeführt mit dem Resultat, daß auch für den H_2O -koordinierten Komplex eine Vierfachbindung gefunden wurde.

Die ausführliche Darstellung der Problematik und detaillierte Diskussion der Ergebnisse wurde bereits in einer Publikation zusammengefaßt [205].

7.4.2. Angeregte Zustände

Die elektronisch angeregten Zustände metallorganischer Verbindungen werden in der Regel mit der Kristallfeldtheorie beschrieben [209 - 213]. Diese Methode setzt aber voraus, daß teilweise gefüllte d- oder f-Schalen der Metalle im Feld der Liganden zwar aufspalten, aber nur unwesentlich mit den Liganden mischen. Der niederenergetische Teil des Spektrums kann dann im Wesentlichen mit $d \rightarrow d$ und $f \rightarrow f$ Übergängen beschrieben werden. Zusätzliche Banden werden meist zusammenfassend als "charge-transfer"-Banden bezeichnet.

Dieses Verfahren ist nicht anwendbar auf Systeme, die im Sinne der 18-Elektronen-Regel [214] eine geschlossene Schale aufweisen. Erst in jüngster Zeit wurde versucht, solche Systeme im Rahmen von Extended Hückel [215 - 220] und X_α -SW-Rechnungen [221, 222] zu beschreiben. Es ist aber fraglich, ob eine Beschreibung von UV-Spektren durch einfache Differenzen von Einteilchenenergien möglich ist, wie es in diesen Verfahren geschieht. Von organischen Molekülen weiß man, daß erst die Wechselwirkung der einzelnen Konfigurationen in

einer CI-Rechnung brauchbare Resultate liefert.

Eine solche CI-Rechnung für Metallkomplexe ist im Rahmen des CNDO-Modells jetzt möglich geworden. An den beiden Beispielen $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wurde die Brauchbarkeit des Verfahrens mit verschiedenen CI-Basissätzen untersucht. Die Resultate sind in einer Publikation zusammengefaßt, die jüngst zur Veröffentlichung eingereicht wurde [223].

Hier sollen nur die wesentlichen Ergebnisse kurz aufgelistet werden:

- i Im Rahmen des Einteilchenbildes ist eine Beschreibung der angeregten Zustände dieser Systeme nicht möglich. Weder die Zahl der Zustände noch deren Reihenfolge werden richtig wiedergegeben. Sinnvolle Resultate erhält man erst, wenn man zumindest alle Einfachanregungen zwischen den ersten Gruppen der besetzten und der virtuellen Orbitale in einer CI-Rechnung berücksichtigt..
- ii Doppelt angeregte Konfigurationen zeigen deutlich kleinere Korrelationseffekte, als sie in organischen Verbindungen beobachtet werden. Das ist insofern erstaunlich, als die verwendete Slater-Formel für die Gamma-Integrale eine Überschätzung von Korrelationseffekten erwarten ließe.
- iii Neben den bekannten charge-transfer-Anregungen führen auch quasiatomare $d \rightarrow s$, $d \rightarrow p$ und $d \rightarrow d$ Anregungen zu niedrig liegenden Zuständen.
- iv Aus der Analyse der Dichtematrizen angeregter Zustände läßt sich eine Deutung für die photochemische Aktivität der Carbonyle geben. Die hierfür verantwortlichen Zustände haben starken atomaren $d \rightarrow s$ und $d \rightarrow d$ -Charakter.

8. Konstruktion eines Zweiphotonen-Spektrometers

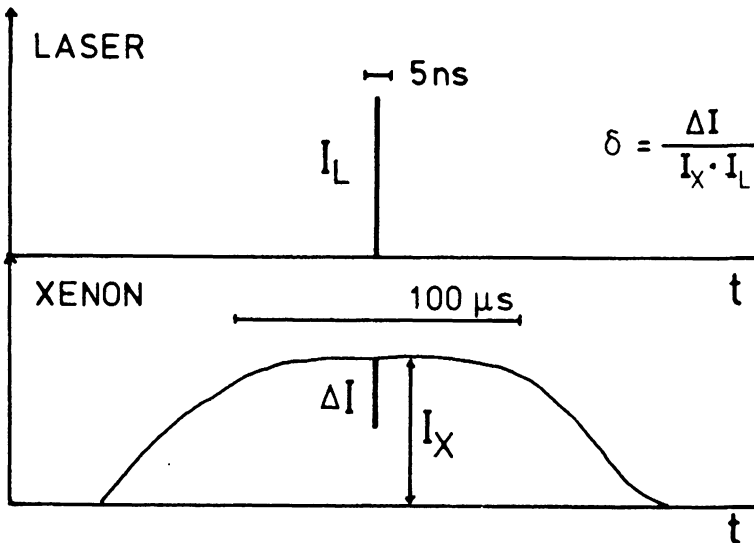
8.1. Wahl der Methode

Seitdem der Zweiphotoneneffekt erstmals experimentell nachgewiesen werden konnte, sind eine ganze Reihe von Anordnungen vorgeschlagen und zum Teil auch realisiert worden, die die Aufnahme von Zweiphotonenspektren ermöglichen.

i direkte Methode

Die direkte Methode besteht in der gleichzeitigen Anregung der Substanz durch einen intensiven Laserpuls und eine "schwache" weitere Lichtquelle, deren durch den Laserpuls "induzierte" Absorption gemessen werden kann [224, 225].

(Abb. 14)



Dabei war zunächst die Frequenz der intensiven Lichtquelle fest (Rubinlaser), während die schwache Lichtquelle, meist eine Xenonlampe, in der Wellenlänge variabel war [43,44].

Mit der Entwicklung intensiver gepulster Farbstofflaser wurde auch die umgekehrte Konfiguration realisiert, wobei ein Dauerstrich-Laser die Rolle der schwachen Lichtquelle übernahm [226].

Der Hauptvorteil der direkten Methode liegt in der Möglichkeit, absolute Zweiphotonenquerschnitte zu bestimmen und durch unabhängige Wahl der Polarisation beider absorbierten Photonen eine vollständige Polarisationsanalyse durchzuführen. Ein gravierender Nachteil ist jedoch die geringe Empfindlichkeit, da die Absorption meist klein und als Differenz zweier großer Meßwerte nur schwer genau bestimmbar ist. So konnten mit dieser Methode nur intensive Zweiphotonenübergänge gemessen werden [227].

Die Entwicklung indirekter Methoden führte zu einer erheblichen Steigerung der Empfindlichkeit. Dazu mißt man einen auf die Zweiphotonenanregung folgenden Effekt, dessen Zusammenhang mit dem Zweiphotonenquerschnitt quantitativ bekannt ist.

ii Fluoreszenzmethode

Meistens beobachtet man die Fluoreszenz der angeregten Moleküle [182, 228], für die gilt:

$$F = \eta \cdot \delta \cdot I_1 \cdot I_2$$

Bedingung ist eine ausreichende Fluoreszenzquantenausbeute η . Diese Methode ist empfindlich genug, selbst verbotene und nur durch Schwingungskopplung induzierte Zweiphotonenübergänge zu messen. Leider ist die Abhängigkeit der Quantenausbeute η von der Anregungsenergie nur selten bekannt, so daß die üblicherweise gemachte Annahme konstanter Quantenausbeute zu falschen relativen Intensitäten führen kann. Bis heute sind jedoch noch keine Zweiphotonenspektren auf diesen Effekt korrigiert worden.

iii Thermal-Blooming-Methode

Die von der Probe nicht in Form von Fluoreszenz wieder

emittierte Anregungsenergie heizt die Probe lokal auf, was eine thermische Linsenbildung zur Folge hat. Diese wird in der sog. thermal-blooming-Technik zur Messung der Zweiphotonenquerschnitte benutzt [229]. Für die Intensitätsabnahme eines Teststrahles, der an der thermischen Linse gestreut wird, gilt:

$$\frac{\Delta I}{I} = \text{const.} \cdot \frac{dn}{dT} \cdot (\hbar\omega)^2 \cdot \delta \cdot (1-\eta)$$

8.3

Wie aus Gl. 8.3 ersichtlich, geht auch hier die Quantenausbeute η ein, doch sind im Gegensatz zur Fluoreszenz-methode hier möglichst kleine Werte von η erwünscht. Da diese Methode ähnlich empfindlich wie die vorgenannte ist, dürfte sie sich, trotz des höheren experimentellen Aufwandes, für nicht-fluoreszierende Substanzen zur Methode der Wahl entwickeln. Nachteilig ist nur, daß die Messung in flüssigem Medium erfolgen muß, wodurch Messungen an Gasen, Kristallen oder glasartig eingefrorenen Lösungen ausgeschlossen sind.

iv Zwei-photonen-Ionisation

Liegt der angeregte Zustand nahe genug an der Ionisationsgrenze, so kann das Molekül durch resonante Absorption weiterer Photonen aus dem Laserpuls ionisiert werden [230-233] (siehe Abb. 15). Die freien Elektronen lassen sich im

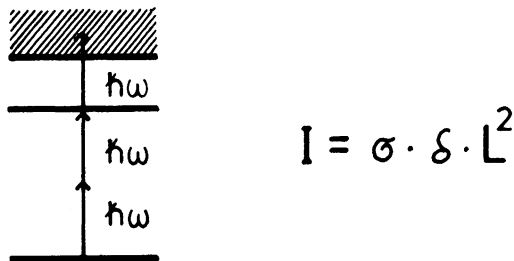


Abb. 15 Multiphoton-Ionisationstechnik

Vakuum von einer Anode auffangen und messen. Die Methode ist also auf die Untersuchung gasförmiger Proben beschränkt. Sie entspricht der Fluoreszenzmethode, wenn man η durch den Ionisierungsquerschnitt σ ersetzt.

Unter Verwendung eines Massenspektrometers kann man auch an Stelle der Elektronen die Molekül-Ionen oder deren Zerfallsprodukte nachweisen [234]. Durch die Wahl eines geeigneten Fragmentes, auf welches das Massenspektrometer eingestellt wird, gelingt es, aus einem Gemisch das Zweiphotonenspektrum einer einzelnen isotopischen Spezies zu bestimmen [235].

Alle indirekten Methoden benötigen im Prinzip nur einen abstimmbaren Laser zur Anregung des Zweiphotonenübergangs. Wie in Kap. 2.3 gezeigt, sind dann aber nur zwei molekulare Parameter für jeden Übergang bestimmbar. In Fällen, in denen eine vollständige Polarisationsanalyse gefordert wird, ist es daher unumgänglich, mit zwei unabhängig in Wellenlänge und Polarisation variierbaren Photonenquellen zu arbeiten. Meist verwendet man hierzu zwei vom selben Stickstofflaser synchron gepumpte Farbstofflaser [236].

Meßanordnungen, die eine spezielle koaxiale Justierung von zwei Laserstrahlen voraussetzen, enthalten zwangsläufig Quellen für systematische Fehler, insbesondere, da die Aufnahme eines Spektrums über den gewünschten großen Spektralbereich mehr als 10 mal den Wechsel des Laserfarbstoffes erfordert. Dadurch ändert sich jedesmal der Brechungsindex im Laserresonator, und eine Korrektur der Justierung kann notwendig werden.

Faßt man die Vor- und Nachteile der bis heute bekannten Methoden zusammen, dann kommen für eine breite Anwendung an nicht flüchtigen Substanzen in einem weiten spektralen Bereich nur die Fluoreszenz-Methode und die "thermal-

blooming"-Methode in Frage. Von diesen hat die Fluoreszenzmethode den Vorteil, auch auf Moleküle in Gasphase oder glasartig eingefrorenen Lösungen anwendbar zu sein. Außerdem benötigt sie keinen zweiten Teststrahl, der die oben erwähnten Justierungsprobleme mit sich bringt. Für diese Arbeit wurde daher eine Apparatur auf der Grundlage der Fluoreszenz-Technik konzipiert. Das bedeutet eine Beschränkung der untersuchbaren Substanzen auf solche mit hinreichender Fluoreszenz-Quantenausbeute. Die Apparatur wurde deshalb so ausgelegt, daß sie für die Messung der Zweiphotonenspektren nicht fluoreszierender Substanzen mit der "thermal-blooming"-Methode ausgebaut werden kann.

8.2. Entwurf des Spektrometers

Mit einer Ein-Strahl-Methode lassen sich für jede Anregungsenergie zwei Parameter bestimmen, nämlich der Absorptionsquerschnitt für linear polarisierte Photonen und der Polarisationsgrad.

$$\delta_{\uparrow\uparrow} \quad ; \quad \Omega = \delta_{\sim} / \delta_{\uparrow\uparrow} \quad 8.4$$

Die bisher verwendeten Meßmethoden für die beiden Größen enthalten potentielle systematische Fehlerquellen, so daß in der vorliegenden Arbeit ein neues Konzept entwickelt wurde. In den bisher beschriebenen Meßanordnungen wurde der Polarisationsgrad entweder durch zweimaliges aufeinander folgendes Messen in der selben Probe oder durch gleichzeitiges Messen in zwei verschiedenen Proben bestimmt. Dabei wird im zweiten Fall zwischen den beiden Proben durch eine $\lambda/4$ -Platte die Polarisation von "linear" in "zirkular" geändert [184, 237, 238]. In beiden Fällen werden die Werte von δ_{\uparrow} und δ_{\sim} nicht unter den gleichen Bedingungen gemessen.

Erfordert die erste Methode eine extreme Konstanz der äußeren Bedingungen über längere Zeit (Laserleistung, Fokussierung usw.), so macht die zweite Methode zwei identische Nachweis-Systeme erforderlich (Küvette, Linse, Filter, Monochromator, Multiplier und Elektronik), was sicher, ganz abgesehen von den Kosten, schwer zu bewerkstelligen ist. Da vom Polarisationsgrad Ω wertvolle Hinweise auf die Symmetrie der angeregten Zustände erwartet werden, sollen in der zu konzipierenden Apparatur δ_{\uparrow} und δ_{\downarrow} zur Vermeidung systematischer Fehler gleichzeitig und in der gleichen Probe, also unter völlig gleichen Bedingungen gemessen werden.

Für jeden einzelnen Laserschuß gilt, daß die Fluoreszenzintensität proportional dem Quadrat der Laserleistung ist:

$$F_i = \eta \cdot \delta \cdot L_i^2 \quad 8.5$$

Aus N Laserschüssen erhält man deshalb für δ den Mittelwert:

$$\langle \delta \rangle = \frac{1}{\eta N} \cdot \sum_i \frac{F_i}{L_i^2} \quad 8.6$$

Üblicherweise wird jedoch δ aus den Mittelwerten von F und L bestimmt:

$$\langle \delta \rangle = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{\langle F \rangle}{\langle L \rangle^2} \quad 8.7$$

Da aber Quadrat und Quotient der Mittelwerte nicht notwendig gleich dem Mittelwert aus Quadrat und Quotient sind, ist $\bar{\delta}$ mit einem systematischen Fehler behaftet, der mit den Schwankungen in den Meßwerten F_i und L_i zunimmt. Insbesondere verfälschen "Ausreißer", zum Beispiel nicht gezündete Laserschüsse, das Meßergebnis für die Dauer einer Zeitkonstante, also für einige Sekunden. Die mittelnde Analogelektronik hat nämlich die Eigenschaft, spätere Ereignisse stärker zu wichten als frühere:

$$\langle F \rangle(t) = c \cdot \sum_i^{\infty} F(t_i) \cdot \exp[-(t-t_i)/\tau] \quad 8.8$$

Einzelpulsverarbeitung mit Digitalelektronik gestattet dagegen eine gleichgewichtete Mittelung nach Formel 8.6 . Außerdem können "Ausreißer" erkannt und eliminiert werden.

Schließlich bietet die Digitale Datenerfassung auch eine Möglichkeit, die Forderung nach "gleichzeitiger" Messung von $\delta_{\uparrow\uparrow}$ und δ_{∞} zu erfüllen. Zu diesem Zweck müssen nur abwechselnd Pulse mit linearer und zirkularer Polarisation erzeugt werden, welche von einem Datenverarbeitungssystem getrennt verarbeitet werden können.

8.3. Beschreibung der Apparatur

Das im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte Spektrometer ist in Abb. 16 dargestellt. Zur Beschreibung läßt es sich in einen optischen und einen elektronischen Teil gliedern.

8.3.1. Optischer Teil

Das Lasersystem besteht aus einem Farbstofflaser (Fl 1000, Lambda Physik), der von einem Stickstofflaser gepumpt wird. Der Farbstofflaser liefert je nach Farbstoff Pulse von ca. 5-50 kW Pulshöhe und ca. 5 nsec Dauer. Die Bandbreite wurde mit einem Monitoretalon kontrolliert und ist sicher kleiner als 0.5 \AA . Die Divergenz des Strahles wird durch die Linse L_1 (Achromat, $f = 60 \text{ cm}$) korrigiert, ehe der Strahl im Glan Thomson Prisma P_1 linear polarisiert wird. Anschließend passiert das Licht einen doppelten Fresnel-Rhombus (P_2), der als achromatische $\lambda/2$ -Platte wirkt. Dieser doppelte Fresnel-rhombus ist um seine optische Achse drehbar gelagert und rotiert mit einer Frequenz von ca 5 Hz. Der Strahl tritt nach Verlassen dieses Prismas durch einen weiteren, diesmal fest-

stehenden Fresnel-Rhombus (P_3), der nochmals eine (achromatische) Phasenverschiebung um $\lambda/4$ erzeugt. Bei Drehung von P_2 um den Winkel ϕ bezüglich der Nullstellung ist das Licht hinter P_3 jeweils bei

$$\varphi = n \cdot \pi/4 \quad 8.9$$

und

$$\varphi = (2n+1) \cdot \pi/8$$

abwechselnd linear und zirkular polarisiert. Die Linse L_2 ($f = 10 \text{ cm}$) fokussiert das Licht anschließend in die Probenküvette und schließlich in einen pyroelektrischen Detektor (Molelectron J 2-05), der zur Messung der Laserleistung dient.

Die Fluoreszenz wird von der Quartzlinse L_3 auf den Eintrittsspalt des Monochromators abgebildet. Das Filter F_2 (Corning Nr. 7-59 oder 7-54) soll dabei gestreutes Farbstoff-Laserlicht unterdrücken. Der Monochromator (Edingburg Instruments, F 15) wird auf das Emissionsmaximum der Substanz eingestellt. Als Detektor wird ein Photomultiplier RCA 4840 verwendet, der sich durch niedrigen Dunkelstrom, kleine Anstiegszeit und hohe Pulsströme auszeichnet. (Weiterentwicklung von 1P28)

8.3.2. Elektronik und Synchronisierung

Alle Meßzyklen werden mit der Rotation des $\lambda/2$ - Prismas (P_2) synchronisiert. Zu diesem Zweck ist der Doppelrhombus starr mit einer Scheibe verbunden, die auf ihrem äußeren Umfang zwei Lochkränze trägt. Der erste Lochkranz löst über eine Lichtschranke pro Umdrehung 16 Impulse aus (jeweils um $\pi/8$ versetzt), durch die der Stickstofflaser getriggert wird. Der Trigger wird durch entsprechende Verzögerung so eingestellt, daß der Abschluß des Lasers genau in den rich-

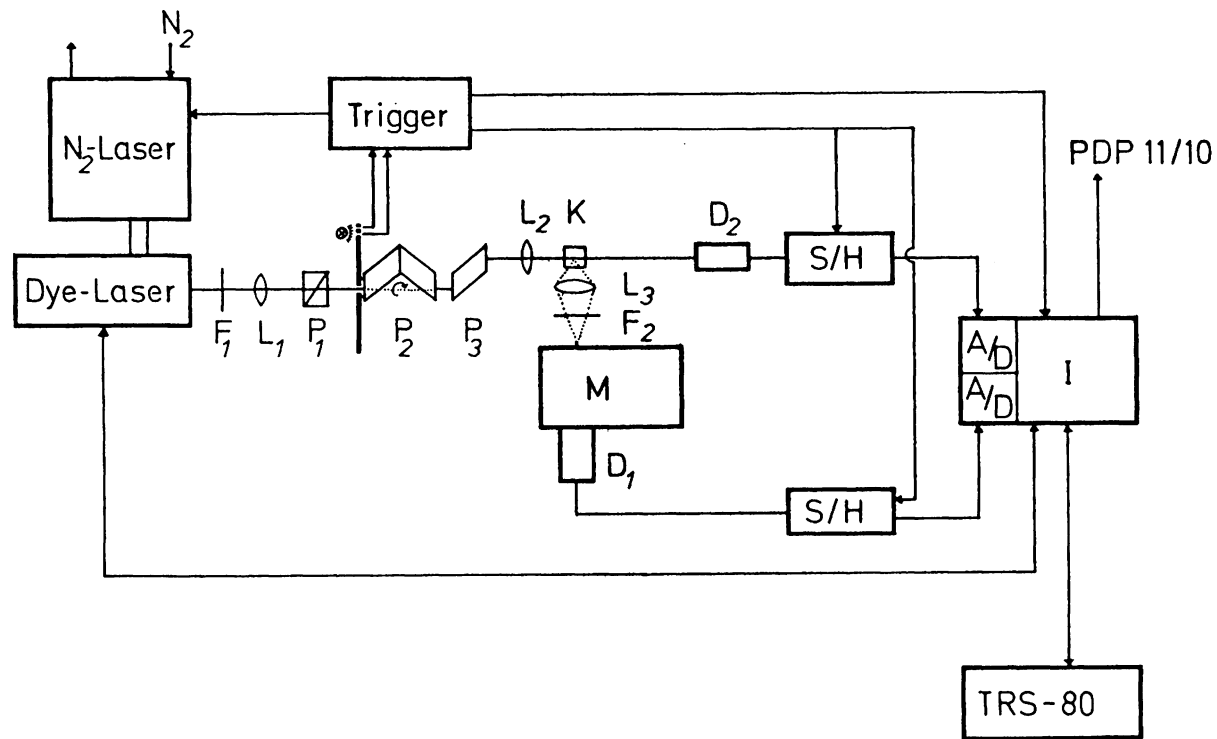


Abb. 16: Aufbau der Apparatur

tigen Stellungen für lineare und zirkulare Polarisation erfolgt. Die Übergabe des Triggerimpulses geschieht durch einen eigens in das Laser-Steuergerät eingebauten Optokoppler, da anderenfalls von der Hochspannungsentladung starke Pulse in der Meßelektronik induziert werden. Die Pulsfrequenz des Lasers kann durch einen programmierbaren Zähler variiert werden, der nur jeden zweiten, dritten, vierten usw. Impuls zur Auslösung eines Meßvorganges an das Triggersystem weiterleitet. Vom gleichen Triggerimpuls werden noch vor dem Laserschuß die Sample/Hold-Einheiten gelöscht und initialisiert sowie nach erfolgter Integration das Interrupt des Datenverarbeitungssystems angesteuert.

Der zweite Lochkranz auf der Scheibe besteht aus 8 Löchern, die jeweils um $\pi/4$ versetzt sind. Diese erzeugen bei jedem zirkular polarisierten Laserpuls ein Signal, das an das Datenverarbeitungssystem weitergeleitet wird.

Das Datenverarbeitungssystem besteht aus einem Minicomputer TRS-80 der Firma Tandy Radio Shack mit 16 k byte Speicher sowie einem speziell für diesen Zweck gebauten Interface der Firma Special Control Systems, Inc. Cleveland, Ohio.

Der Minicomputer TRS-80 läßt sich in der Programmiersprache BASIC programmieren, wodurch eine sehr einfache und doch flexible Programmgestaltung möglich ist. Für die eigentliche Datenerfassung ist der BASIC-Interpreter allerdings zu langsam, so daß dieser Vorgang von einer ASSEMBLER-Routine übernommen wird, die auf einem PROM im Interface permanent gespeichert ist. Nach dem die vorgegebene Zahl von Ereignissen registriert worden ist, erfolgt das Normieren auf das Quadrat der Laserintensität, das Eliminieren der Ausreißer und die Bildung von Mittelwert und Standard-Abweichung getrennt für lineare und zirkulare Polarisation. Die Resultate für δ_{\uparrow} , Ω , Standard-Abweichung, Laserleistung und Wellenlänge werden abgespeichert. Anschließend wird der Schritt-

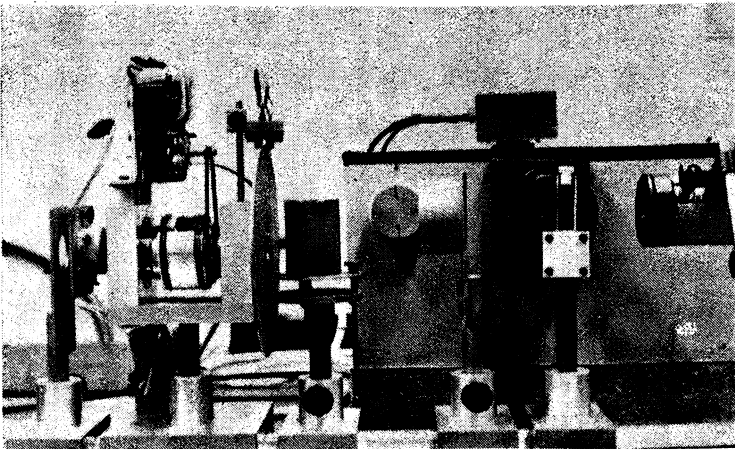
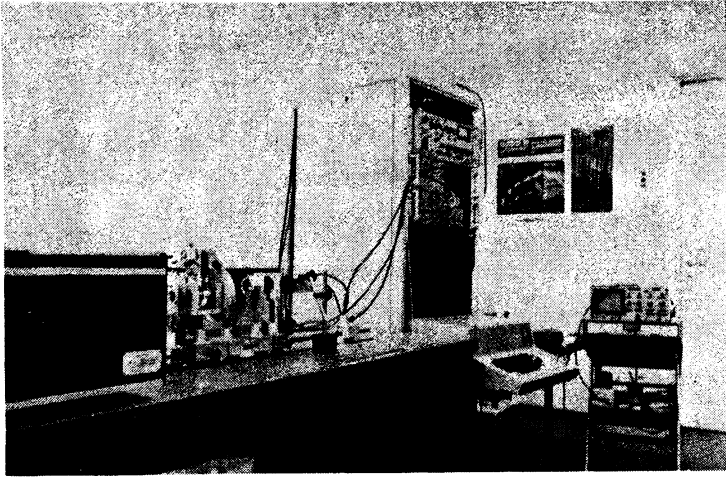


Abb. 17:

oben: Gesamtübersicht über das Zweiphotonen-Spektrometer:
Farbstofflaser, optische Meßstrecke, Elektronik und
Computer, Monitor-Oszilloskop

unten: Optische Meßstrecke:

Polarisator, rotierendes Prisma, feststehendes Prisma,
Linse, Küvette (dahinter Monochromator), pyroelektri-
scher Detektor (von links)

motor des Gitterantriebes angesteuert und der Farbstofflaser auf eine neue Wellenlänge eingestellt. Die Drehung des Gitters geschieht über einen Sinusantrieb, so daß konstante Schrittzahlen einen Vorschub um konstante Wellenlängenintervalle bewirken. (100 Schritte = 1 nm). Ist der Durchstimmbereich des verwendeten Farbstoffes abgefahren, werden alle Werte des so erhaltenen Teilspektrums an einen anderen Rechner (PDP 11/10) übergeben und dort auf Platte gespeichert.

Eine negative Auswirkung des Datenverarbeitungssystems sind hochfrequente Störungen, die sich über die Erde der Meßapparatur ausbreiten, da Rechner und Apparatur im Interface nicht galvanisch entkoppelt sind. Diese hochfrequenten Störungen verhindern die Verwendung von Integratoren auf Nano-Sekunden-Zeitbasis. Es wurden deshalb speziell für dieses Spektrometer Sample/Hold-Integratoren auf Mikro-Sekunden-Zeitbasis entwickelt, die von der Hochfrequenz nicht gestört werden. Eine Beseitigung dieser Störungen dürfte zusammen mit dem Einsatz schneller Integratoren eine weitere Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses zulassen.

8.4. Eigenschaften des Spektrometers

Um zu überprüfen, ob die oben skizzierte Apparatur den gestellten Anforderungen gerecht wird, wurden eine Reihe von Testmessungen durchgeführt, deren wichtigste Resultate im folgenden beschrieben werden.

8.4.1. Quadratischer Effekt

Resultiert die gemessene Fluoreszenzintensität F aus einer Zweiphotonenanregung, so muß sie quadratisch mit der Laserintensität L ansteigen. Das prüft man am einfachsten, indem man $\log F$ gegen $\log L$ aufträgt. Im Idealfall ergibt sich eine Gerade mit Anstieg 2. In der Realität muß die optimale Gerade durch eine Ausgleichsrechnung bestimmt werden. Durch die Mes-

sung einzelner Ereignisse sind sowohl L als auch F mit einem nicht vernachlässigbaren stochastischen Fehler behaftet, so daß die übliche Geradenanpassung nicht zum richtigen Resultat führt. Diese berücksichtigt nur Schwankungen in einer unabhängigen Variablen. Es muß deshalb auf ein bistochastisches Regressionsverfahren zurückgegriffen werden [239], das die Ausgleichsgerade nach folgendem Formalismus liefert:

$$y = a(x - \bar{x}) + \bar{y}$$

$$a = 0.5[S_{yy} - S_{xx} + (4S_{xy} + (S_{xx} - S_{yy})^2)^{1/2}] / S_{xy}$$

$$S_{xy} = \sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$$

$$R = \frac{S_{xy}}{[S_{xx} \cdot S_{yy}]^{1/2}}$$

Zum Test auf dieses quadratische Verhalten des Effektes wurde der Minicomputer mit einem Programm geladen, das 100-200 einzelne Meßpunkte aufnahm, die Daten logarithmisierte und Anstieg und Regressionskoeffizient R nach obigen Formeln bestimmte. Während der Messung wurde die Laserintensität durch Einschieben eines Graukeiles in den Strahl variiert. Ein typisches Resultat einer solchen Messung zeigt Abb. 18. Die gefundenen Werte für den Anstieg der Regressionsgeraden liegen in der Regel bei 2.00 ± 0.08 mit einem Korrelationskoeffizienten um $0.90 - 0.95$.

Dieses Resultat wurde auch als weitere Bestätigung dafür gewertet, daß beide Detektoren im verwendeten Bereich linear arbeiten.

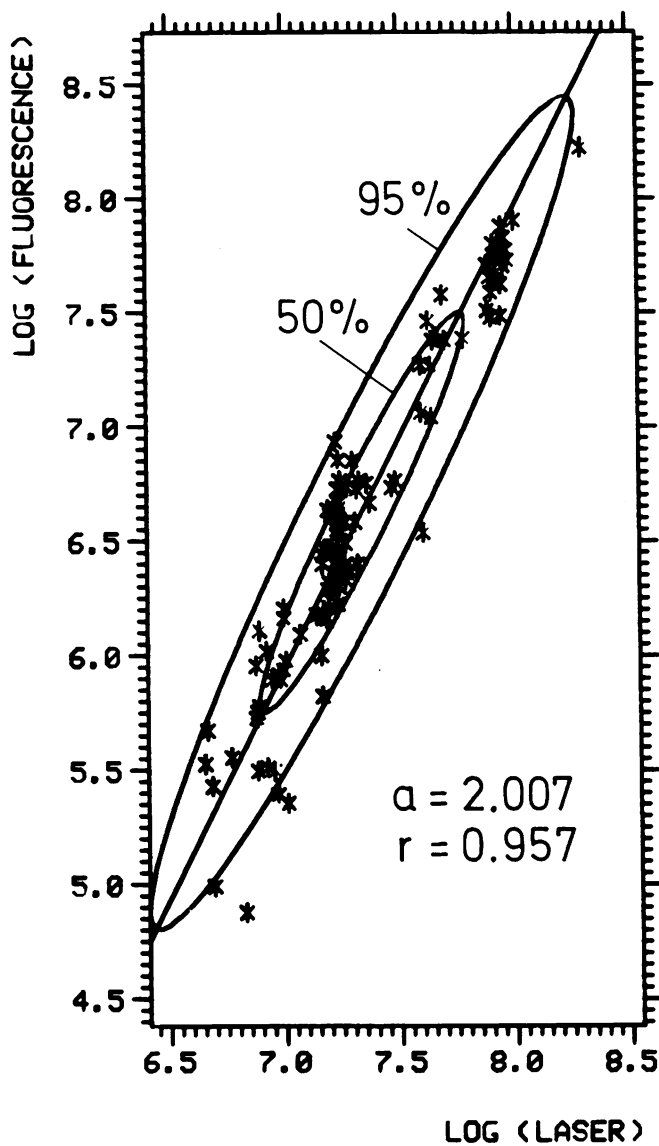
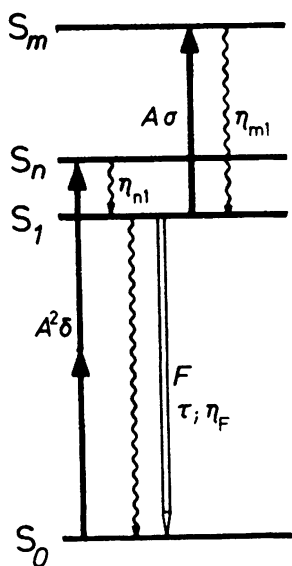


Abb. 18: Quadratische Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Laserleistung.

8.4.2. Sättigungs-Erscheinung

Einige Substanzen zeigten beim Test auf das quadratische Verhalten einen Geradenanstieg, der signifikant unter dem Wert 2 lag. Dies trat vor allem bei der Verwendung der blauen Laserfarbstoffe auf. Wurde die Küvette etwas aus dem Fokus der Linse gerückt, stieg mit sinkender Fokussierung der Exponent des Effektes wieder auf den Wert 2 an. Diese Erscheinung trägt den Charakter einer Sättigung, könnte also auf eine merkliche Depopulierung des Grundzustandes zurückgeführt werden. Denkbar ist aber auch, daß ein Teil der zunächst vom Zweiphotonenprozess aufgebauten Population des fluoreszierenden Zustandes mit steigender Laserleistung in strahlungslos relaxierende Zustände weitergeleitet wird. Dies soll an folgendem einfachen Modellsystem untersucht werden.



$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} = & (N - N_1) A^2 \delta - \frac{1}{\tau} N_1 \\ & - (1 - \eta_{m1}) A N_1 \sigma \end{aligned} \quad (8.11)$$

$$\frac{dF}{dt} = \eta_F \frac{1}{\tau} N_1(t) \quad (8.12)$$

Abb. 20: populierende und depopulierende Prozesse für das fluoreszierende Niveau \$S_1\$.

Die Zweiphotonenabsorption soll in einen Zustand S_n führen, der, verglichen mit der Lebensdauer des fluoreszierenden Niveaus S_1 , extrem schnell in diesen S_1 relaxiert. Der spontane Zerfall des S_1 geschehe mit der Zeitkonstanten τ und der Fluoreszenzquantenausbeute η . Außerdem soll vom S_1 ein Einphotonenübergang in einen Zustand S_m möglich sein, von dem aus ein Bruchteil η_{m1} der Moleküle strahlungslos wieder in den S_1 relaxiert. Dieser Prozess wird durch den dritten Term in Gleichung 8.11 beschrieben. Weiter seien die Relaxationsraten von S_n und S_m so groß, daß die Populationen dieser Zustände sowie stimulierte Emissionsprozesse vernachlässigt werden können.

Für einen rechteckigen Laserpuls der Höhe A und der Dauer T hat Gleichung 8.11 die Lösung:

$$\begin{aligned}
 N_1(t) &= \frac{\tau \delta A^2}{C} \cdot (1 - \exp(-Ct/\tau)) \cdot N \quad ; \quad t \leq T \\
 &= N_1(T) \cdot \exp(-(t-T)/\tau) \cdot N \quad ; \quad t > T \\
 C &= \tau \delta A^2 + (1 - \eta_{m1}) \sigma \tau A + 1
 \end{aligned}
 \tag{8.13}$$

Die beobachtete Fluoreszenz erhält man, indem man Gleichung 8.12 mit diesem Resultat integriert. Mit Einführung der dimensionslosen Größen

$$\begin{aligned}
 \tilde{A} &= (\delta \tau)^{1/2} \cdot A \\
 \beta &= (\tau / \delta)^{1/2} \cdot \sigma (1 - \eta_{m1}) \\
 x &= T / \tau
 \end{aligned}
 \tag{8.14}$$

lautet das Resultat:

$$\begin{aligned}
 F / \eta N &= \frac{\tilde{A}^2}{D} \left[x + \frac{\tilde{A}^2 + \beta \tilde{A}}{D} \cdot (1 - \exp(-Dx)) \right] \\
 D &= \tilde{A}^2 + \beta \tilde{A} + 1
 \end{aligned}
 \tag{8.15}$$

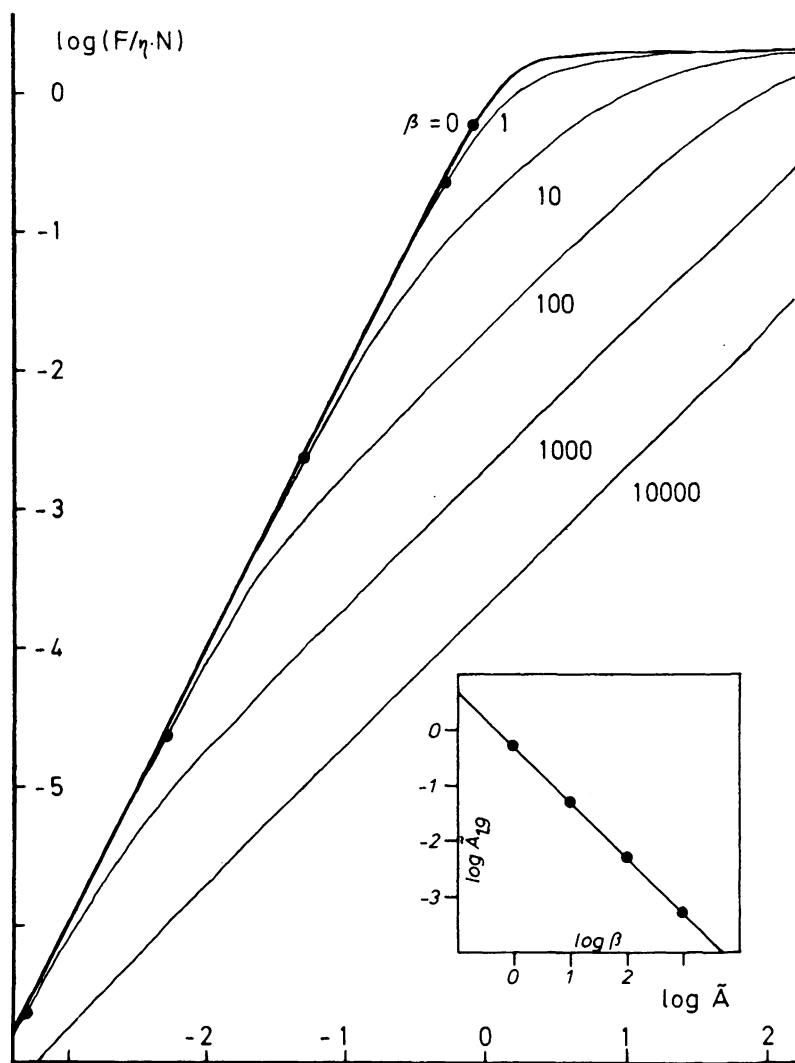


Abb. 21: Fluoreszenzintensität pro Molekül als Funktion der eingestrahlten Laserintensität A für verschiedene Werte des Parameters β . ($\kappa=1$ fest)

Faßt man A als ein auf den Zweiphotonenquerschnitt normiertes Maß für die Laserintensität auf, so bleiben als Molekülparameter noch κ und β . Eine Abschätzung der Größenordnung beider Parameter mit plausiblen Werten für σ , δ und τ liefert:

$$\kappa = 1 - 0.1 \qquad \beta = 10^2 - 10^4 \qquad 8.16$$

Das Verhalten von F als Funktion von A im interessierenden Bereich ist am besten aus Abb. 21 ersichtlich. Quadratische Abhängigkeit (Anstieg 2) wird so lange beobachtet, wie A^2 und βA gegenüber 1 vernachlässigt werden können. Da β in der Regel größer als 1 ist, wird mit steigendem A zunächst der Term βA in die Größenordnung von 1 kommen. Dann steigt F linear mit A. Mit noch größerem A tritt schließlich Sättigung ein. Von besonderem Interesse ist der Bereich, in dem der Anstieg des doppelt logarithmischen Plots etwa auf den Wert 1.9 abgesunken ist, da dies experimentell geprüft werden kann. Die entsprechenden Stellen sind in Abb. 21 durch ausgefüllte Kreise markiert. Trägt man die Laserleistung für diese Punkte gegen β auf, (Insert in Abb. 21) so findet man den überraschend einfachen Zusammenhang:

$$\tilde{A}_{1.9} = \frac{1}{2\beta} \qquad 8.17$$

Mit dieser Faustregel schätzt man leicht ab, daß ein Laserfluß von 10^{26} Photonen/cm²sec in den meisten Fällen zu einem meßbaren Abweichen vom quadratischen Effekt führen sollte. Photonenflußdichten dieser Höhe sind mit dem verwendeten Farbstofflaser problemlos erreichbar.

Um also Verfälschungen der Meßergebnisse vorzubeugen, ist vor jeder Messung die Kontrolle des quadratischen Verhaltens erforderlich. Beobachtet man ein deutliches Abweichen, muß der Photonenfluß solange reduziert werden, bis wieder das korrekte Verhalten auftritt. Das kann durch Verringerung der Fokussierung in die Küvette oder durch Herabsetzung der Lei-

stung des Pumplasers geschehen. Wird dies unterlassen, erhält man deutliche Verzerrungen der relativen Intensitäten. Auch stimmen dann vielfach die mit verschiedenen Laserfarbstoffen gemessenen Teilspektren im Überlappungsbereich nicht überein.

8.4.3. Nachweisempfindlichkeit

Bei einer Gesamtdynodenspannung von 900 V erzeugt ein einzelnes registriertes Photon im Multiplier ein Signal von ca 1 mV. Bei dieser Betriebsspannung ist der Multiplier bis zu Pulshöhen von über 4 Volt sicher linear, wie auch experimentell mit verschiedenen Abschwächerfiltern nachgewiesen wurde. Diese Signale werden im Integrator um den Faktor 5 verstärkt, so daß der Vollausschlag des D/A-Wandlers (10 Volt) etwa 2000 registrierten Photonen entspricht. In dieser Anordnung beträgt das Dunkelrauschen 10 ± 10 mV. Probemessungen mit reinem Lösungsmittel zeigten keine signifikante Erhöhung des Rauschpegels.

Die niedrigsten Zweiphotonen-Absorptionsquerschnitte erwartet man für schwingungsinduzierte verbotene Übergänge. Selbst in diesen Fällen ließ sich in allen untersuchten Fällen ein Fluoreszenzsignal von 0.2 Volt erreichen, so daß diese Signale mindestens um den Faktor 20 über dem Rauschen liegen.

Zur Demonstration ist in Abb. 22 der Bereich der L_b -Bande des Naphthalins im Zweiphotonenspektrum dargestellt. Dieses Spektrum zeigt das schwächste Signal, das mit dieser Apparatur bisher überhaupt gefunden wurde: Der O-O Übergang der L_b -Bande ist für einen Zweiphotonenübergang streng symmetrieverboten, ein Verbot, das offensichtlich durch Asymmetrien des Lösungsmittel-Käfigs doch etwas gelockert ist.

Das entsprechende Signal ist noch einmal um den Faktor 20 kleiner als die schwingungsinduzierten Banden. Die Intensität

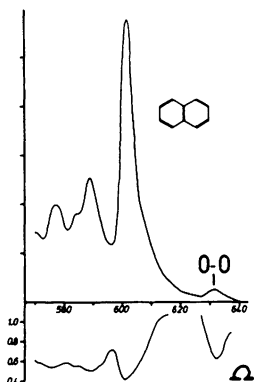


Abb. 22:
Naphthalin, L_b -Bande im
Zweiphotonenspektrum

war jedoch auch in diesem Falle noch zur Bestimmung des Polarisationsgrades ausreichend.

8.4.4. Raman-Streuung

Um die Nachweisempfindlichkeit noch weiter zu steigern, wurden Versuche unternommen, ohne Verwendung des Monochromators nur mit UV-durchlässigen Filtern zu arbeiten. Hierbei trat jedoch ein Signal auf, welches auch in reinem Lösungsmittel, nicht jedoch bei leerer Küvette beobachtet wurde. Durch Messungen mit verschiedenen Filtern konnte sowohl Farbstoff-Laser-Streulicht als auch Stickstoff-Laser-Streulicht als Ursache ausgeschlossen werden. Mit Kantenfiltern wurde schließlich gefunden, daß bei einer eingestrahnten Wellenlänge von 600 nm das Signal eine Wellenlänge von ca 760 nm aufwies. Diese Verschiebung um ca 3000 cm^{-1} wird am einfachsten durch Ramanstreuung an C-H und O-H Schwingungen des Lösungsmittels erklärt. Da die UV-durchlässigen Filter zum Infraroten hin ebenfalls durchlässig werden, wurde die Verwendung des Monochromators unumgänglich.

8.4.5. Reproduzierbarkeit

Werden aus ca 50 Laserschüssen Mittelwert und Standardabweichung für δ bestimmt, so liegt der mittlere Fehler der Ein-

zelmessung bei 5 % - 20 %. Die Reproduzierbarkeit ist jedoch um einiges besser, wie Tab. 13 zeigt:

Nr.	δ (rel)	σ (%)	Ω
1	44.1	11.1	0.433
2	47.1	8.6	0.391
3	46.3	8.4	0.400
4	43.8	11.0	0.391
5	43.6	9.9	0.467
6	44.2	11.4	0.413
7	43.7	11.6	0.440
8	45.9	20.3	0.423
9	44.1	8.9	0.437
10	48.5	9.6	0.387
11	45.4	14.5	0.423

Tab. 13

$$\langle \delta \rangle = 45.2 \pm 1.5 \quad (3\%)$$

$$\langle \Omega \rangle = 0.419 \pm 0.024 \quad (6\%)$$

Die in Tab. 13 aufgeführten Messungen wurden bei 601 nm an einer Schwingungsbande des Naphthalins durchgeführt (bei einem Fluoreszenzsignal von nur 0.7-0.3 Volt). Sie sind somit typisch für schwache Signale. Selbst in diesem ungünstigen Fall ergibt sich eine Streuung der Mittelwerte $\langle \delta \rangle$ von 3 % und für den Polarisationsgrad von 6 %. Diese Messung ließ sich problemlos mit dem selben Resultat wiederholen. Änderungen von δ um 10 % oder von Ω um 0.1 im Verlauf eines Spektrums sind somit sicher signifikant.

8.4.6. Der Polarisationsgrad

Die theoretischen Extremwerte des Polarisationsgrades sind 0 und 3/2. In planaren Systemen verengt sich das Intervall auf:

$$0.25 \leq \Omega \leq 1.50$$

Der obere Grenzwert sollte immer dann auftreten, wenn die Spur des Übergangstensors verschwindet. Dies ist bei einer ganzen Reihe von Zuständen aus Symmetriegründen der Fall. Ist ein solcher Zustand gleichzeitig der langwelligste, so wird der Extremwert 1.50 auch tatsächlich experimentell gefunden, wie zum Beispiel das Spektrum von Biphenyl zeigt (Abb. 46). Liegt der Übergang jedoch energetisch höher, ist der Polarisationsgrad durch die Überlappung mit anderen Banden nach kleineren Werten verschoben. Ein ähnlicher Effekt ist aus der Einphotonen-Polarisationsgradspektroskopie bekannt.

Der untere Grenzwert 0.25 wird nicht aus Symmetriegründen erreicht, sondern nur bei bestimmten Verhältnissen zwischen den Werten der Tensorelemente. Die niedrigsten experimentell gefundenen Werte von Ω liegen bei ca. 0.3, so daß beinahe der gesamte theoretisch mögliche Bereich für Ω experimentell realisiert wurde.

8.5 Messung der Spektren

8.5.1. Experimentelle Randbedingungen

Im Bereich von 400 bis 700 nm werden 13 Laserfarbstoffe verwendet, deren Abstimmbereiche in Tab. 14 zusammengestellt sind. Die Substanzen wurden, wenn nicht anders vermerkt, in 0.05-0.001 m Lösung in Äthanol untersucht. In Abständen von 0.5 nm werden jeweils 50 linear und circular polarisierte Laserschüsse gemessen. Nachdem für beide Polarisierungen Mittelwert und Standardabweichung bestimmt worden sind, werden die "Ausreißer" eliminiert und erneut gemittelt. Als Ausreißer wird jeder Wert betrachtet, der außerhalb des Intervalls $\delta \pm 1.5\sigma$ liegt. Die Zahl der Ausreißer lag in der Regel bei 1-5 pro Spektrenpunkt.

Farbstoff	Bereich (nm)
1. DPS	400-415
2. Stilben	405-535
3. Stilben 1	420-450
4. Stilben 3	425-460
5. Coumarin 47	450-470
6. Coumarin 102	460-490
7. Coumarin 152 A	470-500
8. Coumarin 307	480-530
9. Coumarin 153	520-580
10. Rhodamin 6G	575-605
11. Rhodamin B	600-635
12. Rhodamin 101	620-660
13. Kresylviolett/ Rhodamin 6G	655-685

Tab. 14

8.5.2. Fit-Prozedur

Sind alle Einzelspektren einer Substanz vollständig, können sie zum Gesamtspektrum zusammengesetzt werden. Durch die Variation verschiedener geometrischer Faktoren bei den verschiedenen Messungen (Graukeil, Fokussierung) werden alle Spektren mit einem unbekannten Faktor versehen. Im Überlappungsbereich zweier Farbstoffe sollten sich beide Teilspektren deshalb zur Deckung bringen lassen, wenn man eines mit einem Faktor k multipliziert:

$$\delta_{1i} = \delta_{2i} \cdot k_{12} \quad 8.17$$

Im Realfall findet man den optimalen Faktor k nach der Bedingung:

$$\frac{d}{dk} \left[\sum_i^N (\delta_{1i} - \delta_{2i} \cdot k)^2 \right] = 0 \quad 8.18$$

mit der Lösung:

$$k^{opt} = \frac{\sum_i \delta_{1i} \delta_{2i}}{\sum_i \delta_{2i}^2} \quad 8.19$$

Nach Multiplikation des zweiten Spektrums mit diesem Faktor werden beide Spektren auf dem Bildschirm des Rechners graphisch dargestellt, so daß deren Überlappung begutachtet werden kann. Ist dieser zufriedenstellend, werden die Spektren zusammengesetzt, wobei im Überlappungsbereich ein gewichtetes Mittel gebildet wird:

$$\begin{aligned}\delta_i &= f_i \cdot \delta_{1i} + (1 - f_i) \cdot k_{12}^{\text{opt}} \cdot \delta_{2i} \\ f_i &= \frac{N+1-i}{N}\end{aligned}\tag{8.20}$$

Dieser Wichtungsfaktor trägt der Tatsache Rechnung, daß jeweils zum Ende des Durchstimmbereiches eines Farbstoffes der Wert für δ unsicherer wird.

Bei Verwendung dieser Fit-Prozedur wurde beobachtet, daß einige Coumarinfarbstoffe im Überlappungsbereich deutlich widersprüchliche Spektren liefern. Durch zusätzliche Messungen mit Farbstoffen, deren Intensitäts-Maxima im jeweiligen Überlappungsbereich lagen, ließ sich zeigen, daß das Spektrum im Bereich der zu kurzen Wellenlängen hin abfallenden Flanke des Farbstoffs verzerrt war. Man kann versuchen, diesen Befund auf folgende Weise zu erklären:

Auf der blauen Seite der Fluoreszenz nimmt die Verstärkung des Farbstoffs rapide ab. Das vom Stickstofflaser angeregte Farbstoffvolumen erfüllt deshalb nur noch im Zentrum die Laserbedingung. Das Volumen, in dem eine Verstärkung resultiert, wird also immer kleiner, der Strahl immer dünner. Damit verteilt sich die vom Detektor gemessene Gesamtlaserleistung auf einen immer kleiner werdenden Querschnitt in der Probe. Dies ist aber äquivalent zur Fokussierung des Strahls, die bekanntlich zu einer enormen Intensivierung des Zweiphotoneneffektes führt. Die Verzerrung des Spektrums ist auf der blauen Seite des Farbstoffs besonders stark, da hier die Selbstabsorption des Farbstoffs als zusätzlicher Verlustmechanismus auftritt und folglich die Laserleistung

besonders steil abfällt. Wie wichtig eine sorgfältige Prüfung auf diesen "Blaueffekt" ist, zeigt Abb. 23. Abgebildet sind drei Teilspektren des Stilbens, die den deutlichsten beobachteten Verzerrungseffekt zeigen. Man sieht, daß nur jeweils die vom Maximum des Farbstoffs zum roten Ende hin gemessenen Spektren sich dem Verlauf des Gesamtspektrums einpassen. Kurzwellig vom Farbstoffmaximum wird dagegen der Zweiphotonenquerschnitt zunehmend überschätzt.

Würde man nun den mittleren Farbstoff (C 152 A) auslassen und das Spektrum aus den Teilspektren von C 102 und C 307 zusammensetzen, erhielte man bei 490 nm ein Maximum des Zweiphotonenspektrums mit der doppelten Intensität des Maximums bei 520 nm. Im korrekt zusammengesetzten Spektrum haben dagegen beide Maxima etwa gleiche Intensität.

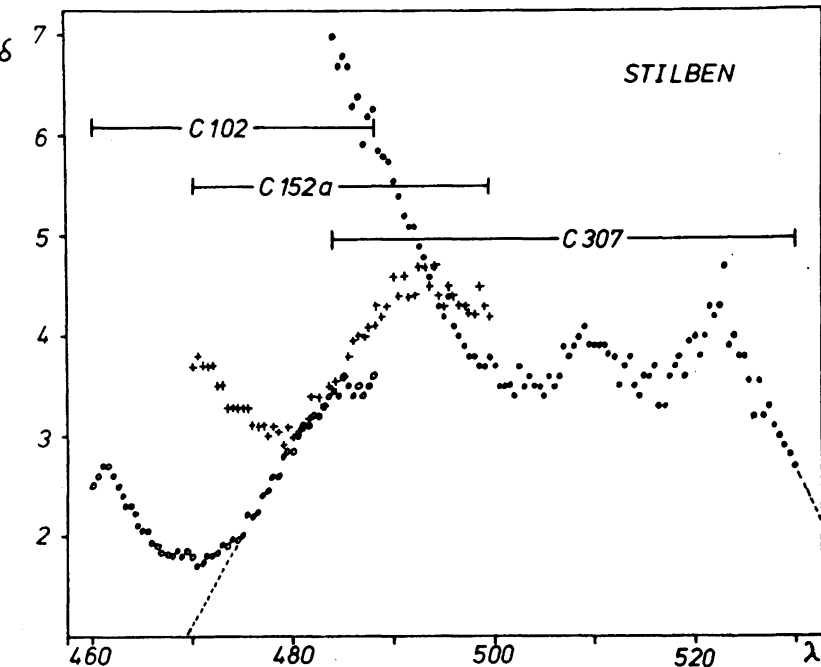


Abb. 23: Verzerrungseffekt am Beispiel des Stilbens

9. Diskussion der Zweiphotonenspektren einiger ausgewählter Substanzen

Für eine erste Versuchsreihe wurden solche Substanzen ausgewählt, die durch hinreichend große Quantenausbeute der Fluoreszenz und gute photochemische Stabilität eine problemlose Präparation der Proben gestatten. Um den nutzbaren Spektralbereich des Farbstofflasers nicht unnötig einzuschränken, war eine möglichst kurzwellig liegende Fluoreszenz wünschenswert. Weiterhin sollten die Substanzen einen gewissen "Standard-Charakter" besitzen, das heißt, es soll sich um einfach gebaute Grundsysteme handeln, zu denen bereits umfangreiche experimentelle und theoretische Vergleichsdaten vorliegen. Folgende Substanzen wurden untersucht:

1. Toluol
2. Naphthalin
3. Acenaphthen
4. 1.6-Methano-10-annulen
5. 1.6-Oxido-10-annulen
6. Anthracen
7. Phenanthren
8. Biphenyl
9. Fluoren
10. Stilben

Die ersten sieben Substanzen sind aromatisch mit einem durchgehenden Perimeter. Die angeregten Zustände solcher Systeme lassen sich einheitlich im PFEO-Modell (perimeter-free-electron-orbital-model) von Platt [240, 241] klassifizieren.

Die anderen drei Moleküle sind aus Teilsystemen (Benzolkern, Äthyleneinheit) zusammengesetzt. Für solche Systeme bietet sich eine Interpretation im Exciton-Modell [242] an.

Die Auswertung der Spektren eines jeden Moleküls geschieht in zwei Schritten. Zuerst werden die experimentellen Befunde aus den Zweiphotonenspektren beschrieben und mit Daten aus Einphotonenuntersuchungen der Literatur ergänzt. Nach Möglichkeit soll dabei auch die Symmetrie der beobachteten angeregten Zustände experimentell sicher gestellt werden. Erst danach werden Rechnungen zum Vergleich herangezogen, und zwar mit den beiden Standard CNDO-CI-Basen SDCI/P (200 $\pi \pi^*$) und SCI/M (61). Letztere entspricht dem CNDO/S-Verfahren von Del Bene und Jaffe [18]. Zunächst wird geprüft, in wie weit die Rechnung die experimentell eindeutig charakterisierten Übergänge hinsichtlich Energie, Symmetrie und Intensität für Einphotonen- und Zweiphotonenanregung beschreibt. Gelingt dies widerspruchsfrei, wird auch für die verbleibenden experimentellen Befunde eine Deutung versucht.

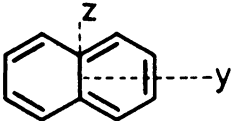
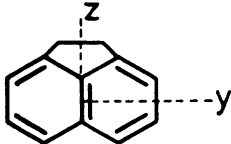
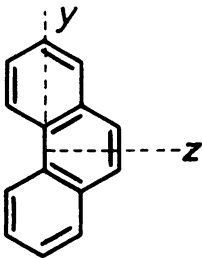
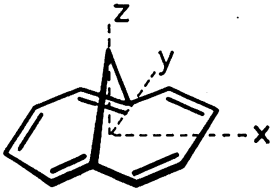
9.1. Das PFEO-Modell

Das PFEO (Perimeter-free-electron-Orbital)-Modell wurde von Platt [240, 241] eingeführt, um die angeregten Zustände von Perimetersystemen einheitlich beschreiben zu können. Bezugspunkt ist ein kreisförmiger Perimeter, auf dem sich ein Elektron frei, d.h. ohne zusätzliches Potential, bewegen kann. Dieses Problem hat für die Einteilchenenergien die bekannte Lösung:

$$E_q = E_1 \cdot q^2 \quad ; \quad q = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

Mit Ausnahme des untersten sind alle "Orbitale" zweifach entartet. Besetzt man entsprechend dem Aufbauprinzip die Orbitale nach steigender Energie, so erhält man für $N = 2, 6, 10, 14 \dots 2 \cdot (2n+1)$ Elektronen Systeme mit geschlossenen Schalen, die besonders stabil sind (Hückel-Regel [243]).

Regt man in einem solchen System ein Elektron aus einem (entarteten) besetzten Orbital in ein (entartetes) unbe-

Anregung		PFEO-Zustände			
HOMO — LUMO		L_a	L_b		
		B_a	B_b		
(HOMO-1) — LUMO		{		K_a	K_b
				C_a	C_b
HOMO — (LUMO+1)				M_a	M_b
Symmetrie	Molekül	irreduzible Darstellungen			
D_{2h}		B_{1u}	B_{2u}	B_{3g}	A_g
C_{2v}		A_1	B_2	B_2	A_1
C_{2v}		B_2	A_1	A_1	B_2
C_{2v}		B_2	B_1	A_2	A_1

Tab. 15: Irreduzible Darstellungen der Perimeterzustände nach dem PFEO-Modell in den Punktgruppen der untersuchten Moleküle. Anthracen verhält sich wie Naphthalin, Toluol wie Acenaphthen.

setztes Orbital an, so resultieren daraus 4 Singulett- und 4 Triplett-Wellenfunktionen. Diese werden nach ihrem Gesamtdrehimpuls mit Großbuchstaben (A, B, C, D, K, L, M) bezeichnet, sowie bezüglich ihres Knotenverhaltens mit den Indizes a und b. So resultieren z.B. aus der HOMO \rightarrow LUMO-Anregung die 8 Zustände ${}^1,3L_{a,b}$ und ${}^1,3B_{a,b}$.

In realen Systemen liegen niedrigere Symmetrien vor, so daß die entarteten Orbitale meist aufspalten und entsprechend auch die angeregten Zustände. In der überwiegenden Zahl der Fälle lassen sich aber zumindest die aus den Perimeterzuständen L_a , L_b , B_a und B_b resultierenden Zustände problemlos zuordnen. In Tabelle 15 sind die irreduziblen Darstellungen zusammengestellt, nach denen die einzelnen Perimeterzustände in den hier betrachteten Molekülen transformieren.

9.2. Toluol

Die größte Zahl von Zweiphotonenspektren ist am Benzol gemessen worden, dem aromatischen System schlechthin [244 - 257]. Leider sinkt in Benzol die Quantenausbeute der Fluoreszenz schnell gegen Null, wenn die Anregungsenergie die Energie des langwelligsten Überganges ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ um mehr als ca 4000 cm^{-1} überschreitet [258, 259]. Mit der Fluoreszenzmethode kann daher nur dieser Übergang beobachtet werden. Zudem ist dieser Übergang nach den Auswahlregeln des Zweiphotonenprozesses verboten, so daß er nur durch Schwingungskopplung Intensität erhält und beobachtet wird. In Gasphase lassen sich sehr reich strukturierte Spektren erhalten, durch deren Analyse eine Vielzahl von Schwingungsfrequenzen im ${}^1B_{2u}$ -Zustand zugeordnet werden konnten. Substituierte Benzole sind unseres Wissens nach bis heute noch nicht vermessen worden.

Im Toluol sollte die Störung durch die Methylgruppe im Wesentlichen nur eine Lockerung der Auswahlregeln bewir-

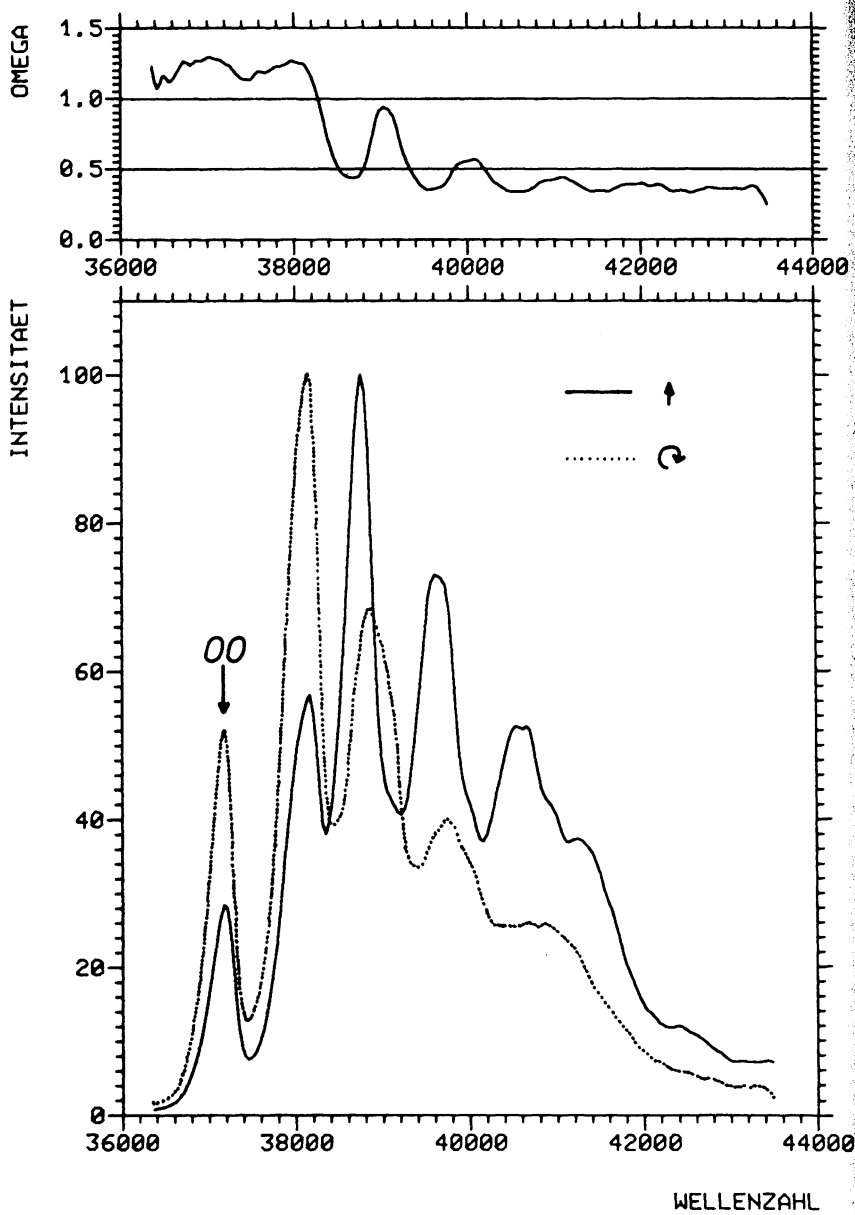


Abb. 24: Zweiphotonenspektren von Toluol

ken. Vor allem sollte der O-O-Übergang sichtbar werden. Betrachtet man die Methylgruppe als rotationssymmetrische Störung (Symmetrie C_{2v}), so hat die L_b -Bande B_2 -Symmetrie und muß dementsprechend $\Omega = 1.5$ zeigen. Die reale Symmetrie ist etwas niedriger (C_s), so daß der experimentelle Wert etwas unter diesem theoretischen Grenzwert liegen sollte.

Das Spektrum (Abb. 24) bestätigt diese Vermutungen. Die O-O-Bande tritt deutlich in Erscheinung und liegt exakt bei derselben Wellenzahl wie im UV-Spektrum (32200 cm^{-1}).

Auch der Polarisationsgrad $\Omega = 1.3$ bestätigt diese Zuordnung. Die Oszillationen im Polarisationsgrad zeigen aber, daß die Schwingungskopplung den größeren Beitrag zur Intensität liefert. Auch der berechnete Wert für den Zweiphotonenquerschnitt - 0.003 g.m. im SCI/M und 0.005 g.m. im SCDI/P - liegt in der Größenordnung der Intensität von schwingungsinduzierten Banden. Der Polarisationsgrad zeigt, daß die erste Schwingungsbande noch gleiche Symmetrie wie der O-O-Übergang hat, während die folgenden intensiven Banden A_1 -Symmetrie besitzen. Die Änderung der Frequenz vom zweiten zum dritten Maximum beweist zudem, daß an beiden Übergängen verschiedene Schwingungsmoden beteiligt sein müssen. Die Maxima in den Oszillationen des Polarisationsgrades zeigen deutlich, daß zwischen diesen intensiven Banden noch B_2 -Banden mit geringer Intensität liegen, die in Lösung bei Raumtemperatur nicht mehr aufgelöst werden können. Diese werden allenfalls im Spektrum von $\delta_{\alpha\alpha}$ als schwache Schultern sichtbar.

Vergleicht man die Hauptfrequenzen des Toluols mit den intensivsten Linien eines Gasspektrums am Benzol [257], so läßt sich eine direkte Zuordnung angeben (Tab. 16). Die O-1 Bande gehört danach zur e_{1u} -Mode ν_{18} , die im Toluol in eine a_1 - und eine b_2 -Mode aufspaltet. Die erstere ist offensichtlich aktiver, da die Polarisation des Überganges sich nicht ändert. Die zweite Schwingung hat dagegen

b_{2u} (b_2) Symmetrie und ist Ausgangspunkt für eine Progression in der totalsymmetrischen Mode V_1 .

$\nu(\text{cm}^{-1})$		$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$		Benzol - Gasspektrum	
lin.	circ.	lin.	circ.		
37199	37191	0	0	O-O	
38156	38128	957	937	923	18_0^1 (e_{1u})
38759	38851	1560	1660	1564	14_0^1 (b_{2u})
39645	39752	2446	2561	2488	14_0^1 1_0^1 (a_g)
40603	40674	3404	3483	3414	14_0^1 1_0^2
41255		4056			
42411		5212			

Tab. 16: Schwingungsbanden im Zweiphotonenspektrum des $1A_1 \rightarrow 1B_2$ (L_b) Überganges des Toluols. Zum Vergleich die Daten eines Gasspektrums des entsprechenden Überganges $1A_{1g} \rightarrow 1B_{2u}$ im Benzol [257].

9.3. Naphthalin

Die Zweiphotonenabsorption von Naphthalin wurde bereits dreimal in Lösung untersucht. Die ersten beiden Spektren - von Bergman und Jortner [260] und von Drucker und McClain [261] - wurden nur an wenigen Punkten gemessen und zeigen dementsprechend wenig Auflösung ($\approx 500 \text{ cm}^{-1}$). Auf Grund der wenigen Details ist eine Interpretation kaum möglich. Drucker und McClain geben zwar den Polarisationsgrad an (mit großer Standardabweichung), können aber im Bereich der L_b -Bande vermutlich wegen der geringen Intensität kein Zweiphotonenspektrum messen.

Das dritte Spektrum - von Mikami und Ito [46]- ist dagegen das bestaufgelöste Zweiphotonenspektrum einer Substanz in Lösung, das bisher überhaupt publiziert wurde. Ein Vergleich mit diesem Spektrum sollte deshalb auch einen Test für die Güte unseres Spektrometers darstellen.

Die Gegenüberstellung beider Spektren (Abb. 25) zeigt zunächst weitgehende Übereinstimmung. Differenzen ergeben sich nur im Bereich der Schwingungsstruktur von 31-37 kK. Mikami und Ito finden für diesen Bereich eine um den Faktor 2 niedrigere Intensität als wir. Außerdem beobachten sie eine Schwingungsbande bei 611nm (32730 cm^{-1}), die wir bei keiner Messung, auch nicht in anderen Lösungsmitteln, reproduzieren konnten. Dagegen zeigt unser Spektrum bei 35400 cm^{-1} eine gut ausgeprägte Schwingungsstruktur, die bei Mikami und Ito nur als Schulter angedeutet ist. Die Ursache für diese Differenzen liegt wahrscheinlich in der undefinierten Polarisation des Laserstrahles bei Mikami und Ito. Daß mit anderer Polarisation andere Intensitätsverhältnisse erhalten werden, zeigt auch Abb. 26, in der neben $\delta_{\uparrow\uparrow}$ auch $\delta_{\uparrow\downarrow}$ abgebildet ist. Außerdem ist die Bandbreite des Lasers bei Mikami und Ito mit 5 \AA mehr als 10mal so groß wie bei uns, und die Meßpunkte haben doppelt so großen Abstand.

Zur Diskussion wird das Spektrum am zweckmäßigsten in drei Bereiche eingeteilt. Bereich A von 31-40 kK, Bereich B von 40 - 47 kK und Bereich C oberhalb 47 kK.

- A) Der langwelligste Bereich A beginnt mit einer extrem schwachen, aber signifikant über dem Rauschen liegenden Absorption bei 31.7 kK. Diese Bande zeigt weniger als 5 % der Intensität einer üblichen schwingungsinduzierten Bande im Zweiphotonenspektrum. Deshalb und auf Grund einer ähnlich schwachen Struktur im UV-Spektrum ($\epsilon = 11.7$) wird diese Absorption der O-O-Bande des $1A_g \rightarrow 1B_{2u}$ Überganges zugeordnet. Dieser Übergang ist für Zweiphotonenanregung in Dipolnäherung streng ver-

OMEGA

INTENSITAET

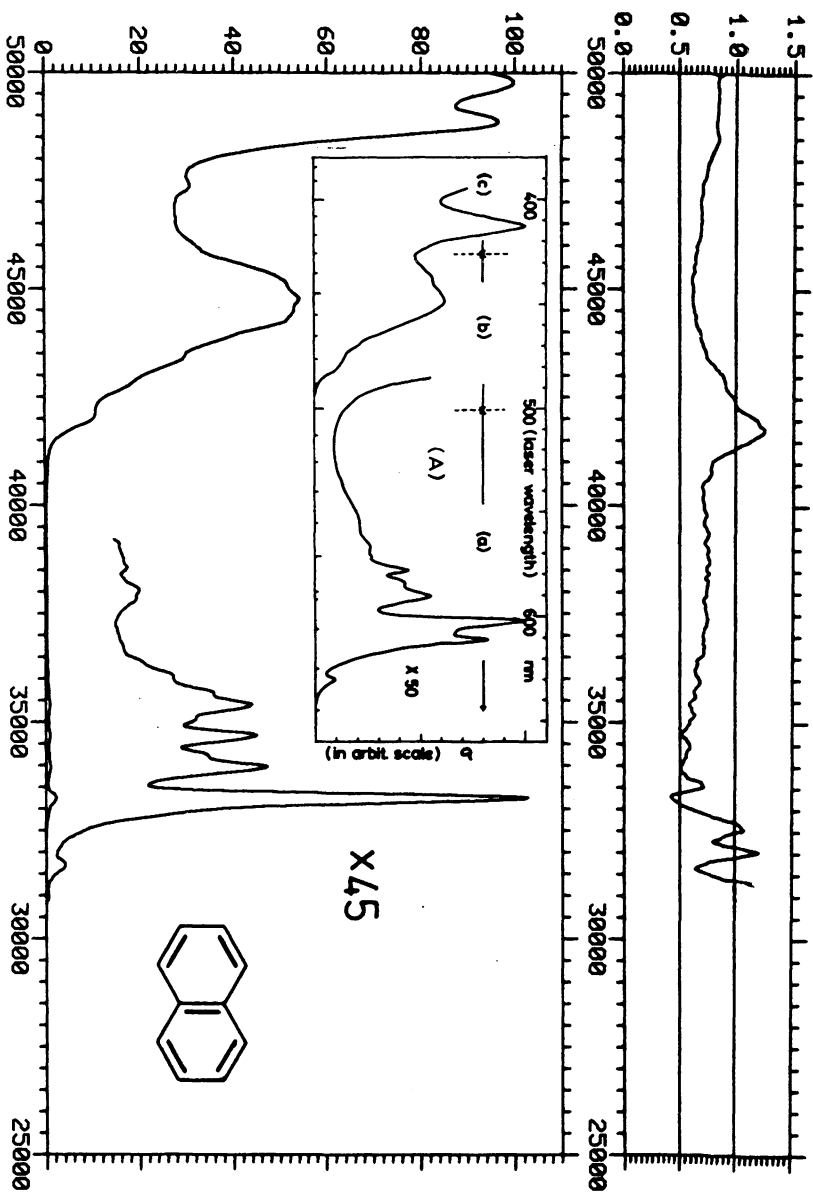


Abb. 25 NAPHTHALIN ZWEIPHOTONEN-SPEKTRUM

Literaturspektrum aus [46]

WELLENZAHL

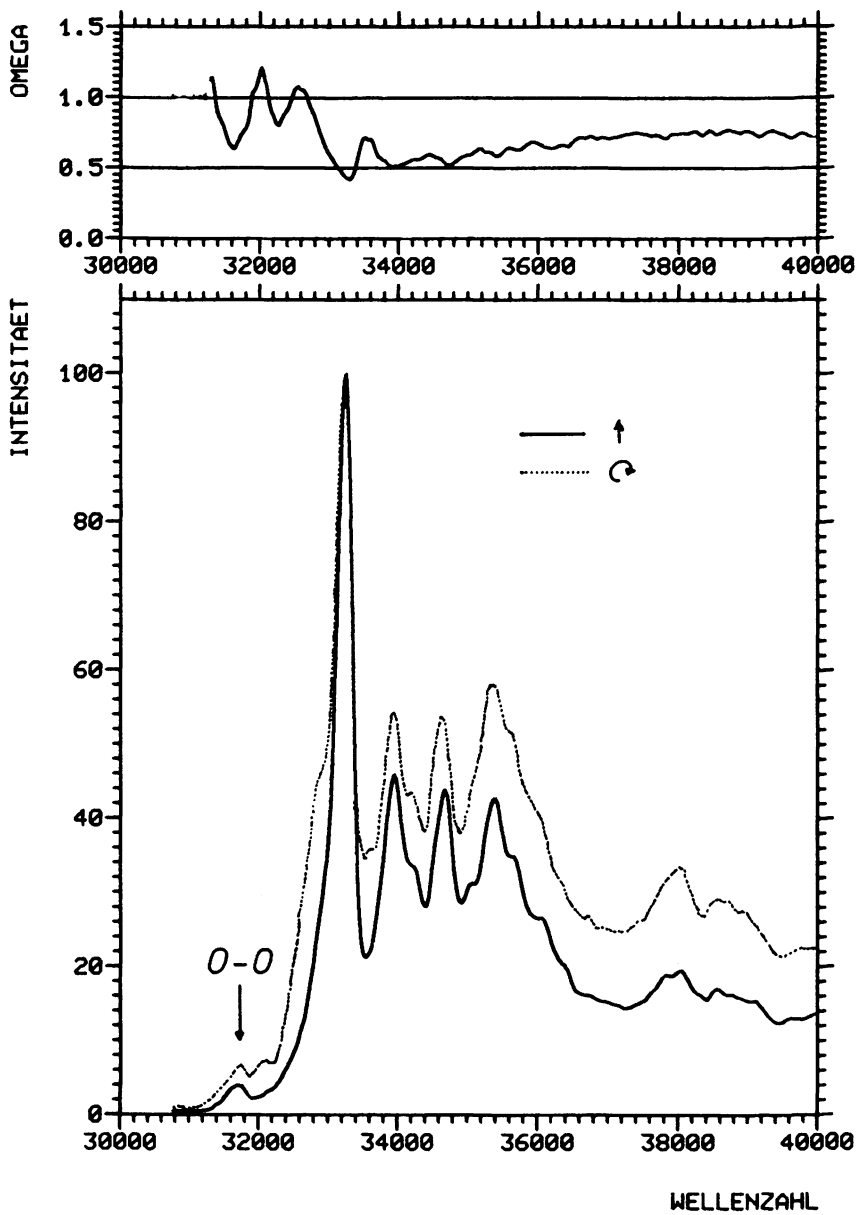


Abb. 26 NAPHTHALIN ZWEIFHOTONEN-SPEKTRUM

$\nu(\text{cm}^{-1})$		$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$		Duren-Matrix-Spektrum
lin.	circ.	lin.	circ.	
31679	31750			
	32143		393	372 (b_{1u})
	32893		1143	1130 (b_{2u} oder b_{1u})
33250	33214	1571	1464	1538 (b_{2u})
33964	33964	2285	2214	2235 = 1538 + 697 (a_g)
34250	34214	2571	2464	2519 = 1538 + 981 (a_g)
34679	34679	3000	2929	3017 = 1538+981+498 (a_g)
35071		3392		
35393	35321	3714	3571	
35643		3964		
36036		4357		

Tab. 17: Schwingungsbanden im Zweiphotonenspektrum des $A_g \rightarrow 1B_{2u}$ (L_b) Überganges des Naphthalins. Zum Vergleich sind die Daten einer hochauflösenden Messung in Duren-Matrix bei 5 K [262] angegeben.

boten und wird offensichtlich nur durch Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel sichtbar. Auf die O-O-Bande folgt eine ausgeprägte Schwingungsstruktur (Abb. 26), deren intensivste Banden in Tab. 17 zusammengefaßt sind. Für die ersten 6 Banden lassen sich durch Vergleich mit dem Tieftemperatur-Kristallspektrum [262] eindeutige Zuordnungen geben. Die Analogie zum Benzol bzw. Toluol fällt hierbei besonders ins Auge. Eine intensive Bande einer b_{2u} -Schwingung bildet den Ursprung für eine Reihe von Progressionen in totalsymmetrischen Schwingungen. Die beiden niedrigsten Banden scheinen dagegen - wie die erste Bande im Toluol - nicht zu totalsymmetrischen vibronischen Zuständen zu gehören.

B) Im zweiten Bereich wird eine starke Absorption mit einem Maximum bei 44.5 kK und einer ausgeprägten Schulter

bei 42.1 kK gefunden. Beide Übergänge sind stark zweiphotonen-erlaubt. Der Polarisationsgrad hat im Bereich der Schulter ein scharfes Maximum, wodurch diese Schulter eindeutig als B_g -Zustand zu identifizieren ist. Das Maximum der Bande fällt mit einem Minimum von Ω zusammen, so daß auch hier die Zuordnung, diesmal zu einer A_g -Bande, eindeutig ist. Mikami und Ito geben zwar die gleiche Zuordnung, haben aber keine Daten für den Polarisationsgrad gemessen. In jüngster Zeit wurden daher ihre Messungen von anderen Autoren auf Grund von PPP-Rechnungen genau umgekehrt interpretiert [263].

C) Die dritte Bande hat ihr Maximum bei 48.8 kK und gehört ihrer Polarisation nach zu einem A_g -Zustand. Mikami und Ito geben eine andere Zuordnung auf Grund der Ähnlichkeit dieser Bande zum $T_1 \rightarrow T_n$ Spektrum [264]. Die von ihnen postulierte Zweistufenanregung über Tripletzustände:



erscheint aber aus folgenden Gründen unwahrscheinlich:

- i) In Lösung müßte der oben erwähnte Zweistufenprozeß zu einem Polarisationsgrad $\Omega = 1.0$ führen (siehe Kap. 2.4). Der gefundene Wert ($\Omega = 0.80$) ist hiervon signifikant verschieden.
- ii) In Anthracen liegt der erste Triplet-Zustand so niedrig (14.7 kK, [265]), daß im gesamten Bereich des Zweiphotonenspektrums der Triplet-Mechanismus möglich wäre. Es werden aber starke Variationen von Ω mit Minima bis $\Omega = 0.45$ beobachtet, was mit der Annahme eines Triplet-Mechanismus unvereinbar ist.

Aus Einphotonen-Messungen sind die Bandenlagen weiterer Übergänge bekannt, die in Tab. 18 den Zweiphotonendaten

gegenübergestellt sind. Das UV-Spektrum (Abb. 27, gestrichelt) zeigt deutlich drei Banden mit Maxima bei 33.2 kK (I), 36.4 kK (II) und 45.3 kK (V). Aus Polarisationsgradmessungen ist die Zuordnung dieser Banden zu den Zuständen L_b ($1B_{2u}$), L_a ($2B_{1u}$) und B_b ($2B_{2u}$) gesichert. Außerdem wurden im Vakuum-UV noch zwei weitere Banden bei 52.5 kK (VII, $\epsilon = 10000$) und 59.8 kK (IX, $\epsilon = 30000$) beobachtet [266]. Ein weiterer Zustand bei 55.7 kK aus dem $S_1 \rightarrow S_n$ -Spektrum [267] wird oft mit dem Zustand VII gleichgesetzt, doch erscheint die Differenz von 3000 cm^{-1} etwas hoch. Da in $S_1 \rightarrow S_n$ -Spektroskopie $B_{2u} \rightarrow (A_g, B_{3g})$ Übergänge erlaubt sind, ist die Zuordnung zu einem g-Zustand wahrscheinlicher.

Vergleichen wir jetzt die experimentellen Daten mit den Resultaten der beiden Standard-CI-Rechnungen SCI/M (60) und SDCI/P ($200 \pi \pi^*$). Die numerischen Werte sind in Tab. 19 zusammengefaßt und den experimentellen in Abb. 28 graphisch gegenübergestellt. In diesem Diagramm sind die Einphotonen-Intensitäten jeweils nach oben, die Zweiphotonen-Intensitäten nach unten aufgetragen. Die Korrelationslinien geben dabei die von den jeweiligen Rechnungen befürworteten Zuordnungen wieder.

Beide Rechnungen ordnen die Banden L_b , L_a und B_b eindeutig und richtig zu. Die Banden III ($1B_{3g}$) und IV ($2A_g$) werden dagegen nur mit SDCI vor der B_b -Bande im richtigen Spektralbereich gefunden. Das berechnete Intensitätsverhältnis (1: 8) stimmt dabei mit dem experimentellen (1 : 5) gut überein, zumal wenn man die Überlappung beider Banden in Betracht zieht. Beide Übergänge werden von SCI erst hinter der B_b -Bande und in falscher Reihenfolge gefunden. Der nächste A_g -Übergang, experimentell direkt hinter der B_b -Bande gelegen, wird erst 10 kK höher gefunden. Wiederum liefert die SDCI-Rechnung das richtige Ergebnis. Der $3A_g$ -Zustand wird durch eine Beimischung von 34% doppelt angeregter Konfigurationen dicht an den B_b -Zustand herange-

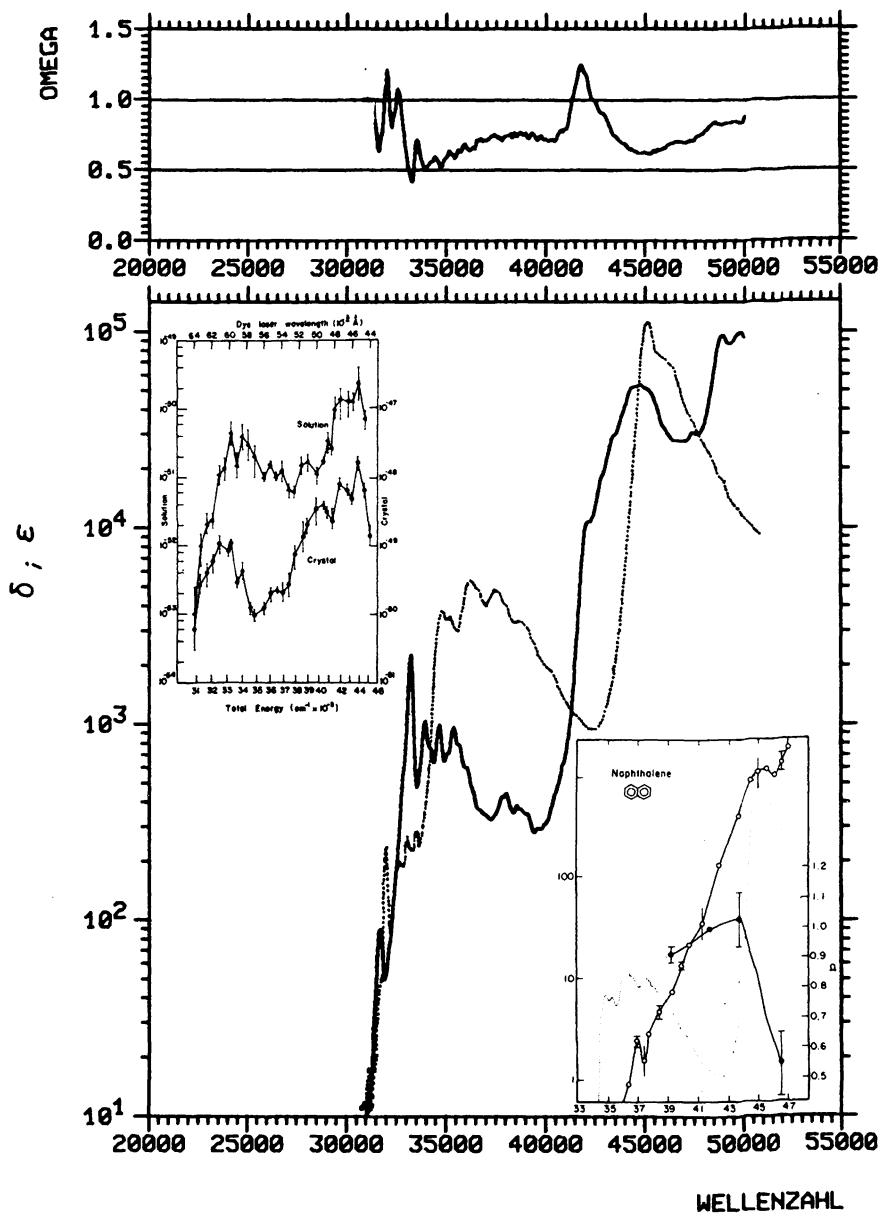


Abb. 27

NAPHTHALIN ZWEIPHOTONEN-SPEKTRUM

UV-Spektrum gepunktet

Literaturspektren aus [260] (oben) und [261] (unten)

	Literatur			diese Arbeit			Zuordnung	
	kK	Intensität		kK	δ	Ω	Sym.	Zustand
I	31.9 ^{b,f}	O-O Gas	$\Sigma = 270$					
	31.8	O-O Lös.	$f=0.002^a$	31.7	O-O	0.08	0.65	
	33.2	Max		33.2	Max	2.4	0.40	
II	35.9 ^{b,f}	O-O Gas	$\Sigma = 5600$					
	38.7 ^h	Max Gas	$f=0.102^a$					
	36.4	Max Lös		37.9	??	0.4	0.75	
III	42.0 ^{c,d}	TPA		42.1		10.4	1.25	1B _{3g}
IV	44.0 ^{e,d}	TPA		44.5		54.9	0.65	2A _g
V	47.8 ^{b,g}	Max Gas	$\Sigma=117000$	47.3	?	31.9	0.70	2B _{2u} = B _b
	45.3	Max Lös	$f=1.70$					
VI				48.8		100.0	0.80	3A _g
VII	52.5		$\Sigma=10000$					
VIII	55.5	S ₁ - S _n						
IX	62.1 ^g	Max Gas	$\Sigma=30000$					
	59.8	Max Lös						

Tab. 18: Experimentelle Bandenlagen und Intensitäten für Naphthalin.

a: [268]; b: [269]; c: [260]; d: [46]; e: [261]; f: [270]; g: [271];

h: [272]; i: [273]

Sym.	SCI/M				SDCI/P					Exp.
	kK	f	δ	Ω	kK	f	δ	Ω	%D	
$L_b = 1B_{2u}$	33.5	.0082			33.7	.0002			8.6	I 33.2
$L_a = 1B_{1u}$	37.9	.1696			37.8	.0737			5.5	II 38.7
$1B_{3g}$	46.8		6.4172	1.50	45.5		.1329	1.50	13.2	III 42.1
$2A_g$	46.0		19.2776	0.28	47.1		1.0992	0.26	11.6	IV 44.5
$B_a = 2B_{1u}$	49.7	.6854			49.5	.3397			8.3	45.8 ?
$B_b = 2B_{2u}$	45.9	1.8097			50.1	1.3061			5.1	V 47.8
$3A_g$	56.6		190.506	1.27	50.8		5.8741	1.08	34.0	VI 48.8
$2B_{3g}$	53.2		9.0786	1.50	51.0		.3071	1.50	15.1	
$3B_{2u}$	61.1	.1119			56.2	.0251			27.6	VII 52.5
$3B_{3g}$					56.6		1.4533	1.50	25.2	VIII 55.5

$3B_{1u}$	64.4	.8721			62.7	.0354			22.5	
$4B_{1u}$					65.8	.05256			13.2	IX 62.1

Tab. 19 : CNDO-CI Resultate für Naphthalin. Die Übergänge sind nach der SDCI-Rechnung geordnet. Unterhalb der gestrichelten Linie sind nicht mehr alle Zustände aufgeführt. Die Geometrie wurde der Röntgenstrukturanalyse entnommen [274] .

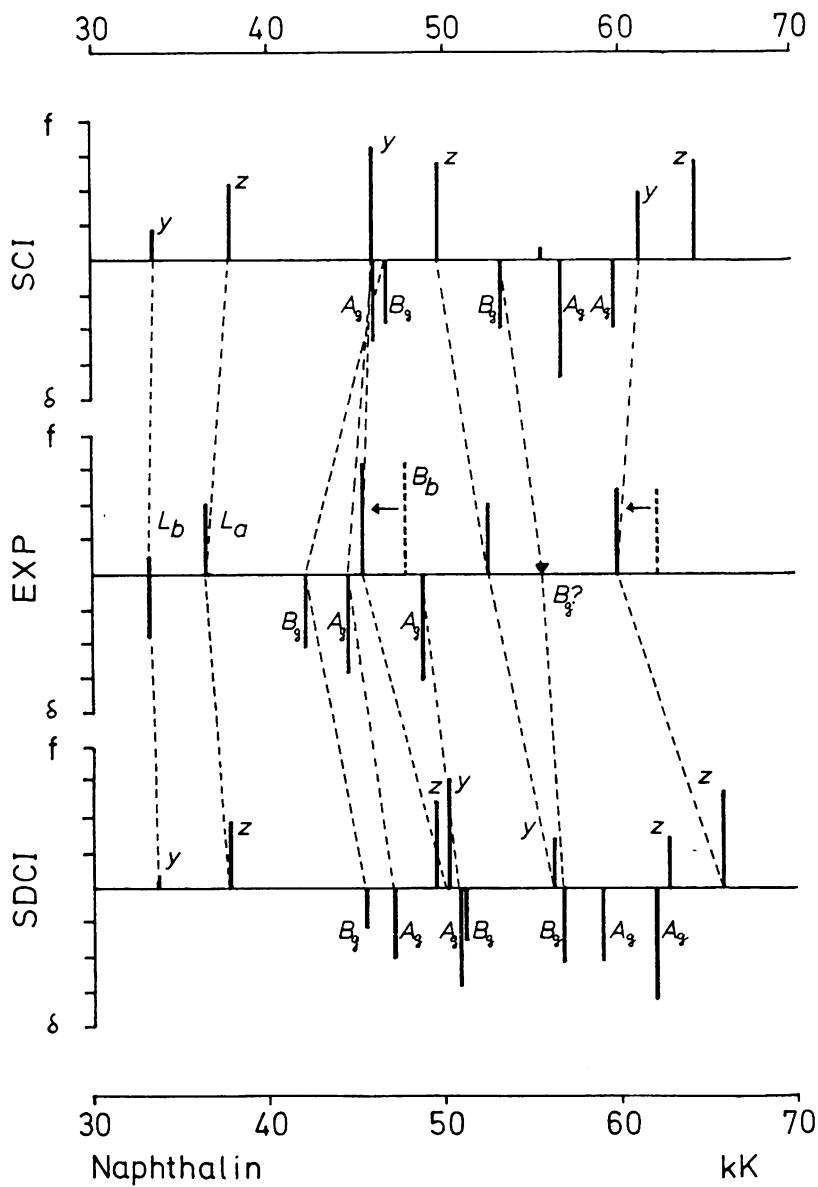


Abb. 28

schoben und sollte der intensivste Übergang im niederenergetischen Zweiphotonenspektrum sein. Die Zuordnung dieses Zustandes zur Bande bei 48.8 kK scheint uns deshalb wesentlich plausibler zu sein als die Annahme des oben erwähnten Triplet-Mechanismus.

Die Zuordnung der Banden VII, VIII und IX ist dadurch erschwert, daß experimentell nichts über die Symmetrie der gefundenen Zustände bekannt ist. Nimmt man aus den oben angeführten Gründen für den Übergang bei 55.7 kK (VIII) g-Symmetrie an, so legen beide Rechnungen die Zuordnung zu einem B_{3g} -Zustand nahe. Der Übergang bei 52.5 kK müßte dann auf Grund der SCI-Rechnung dem B_a -Zustand zugeordnet werden, doch erscheint die gefundene Intensität ($\epsilon = 10000$) für einen stark erlaubten Übergang etwas niedrig. Dagegen findet die SDCI-Rechnung einen in Richtung der langen Molekülachse polarisierten Übergang ($3B_{2u}$) mit starkem Anteil doppelt angeregter Konfigurationen (27.6 %) und relativ kleiner Oszillatorstärke ($f = 0.03$). Eine Messung des Polarisationsgrades dieser Bande könnte zum mindesten eine dieser beiden Möglichkeiten ausschließen. Für die Absorptionsbande IX bei 62.1 kK im Gasspektrum machen beide Rechnungen den Übergang zu einem B_{1u} -Zustand wahrscheinlich.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Übergänge I-VI auf Grund der experimentellen Befunde eindeutig identifiziert sind. Für diese 6 Zustände liefert die SDCI-Rechnung die richtige Beschreibung, während die Standard-CNDO/S-Rechnung vier Vertauschungen erforderlich macht, um Übereinstimmung mit dem Experiment zu erzielen. Die SDCI-Rechnung ist also in diesem Fall der SCI-Rechnung deutlich überlegen. Einzige offene Frage bleibt die Position des B_a -Übergangs. Während SCI einen Zuordnungsvorschlag machen kann, muß man auf der Basis des SDCI-Resultates annehmen, daß die B_a -Bande unter der langwelligen Flanke der intensiven B_{b-} -Bande verborgen liegt. (Die ursprüngliche Zuordnung [275] zur Bande bei 62.1 kK kann keine der beiden Rechnungen befürworten). Diese Vermutung wird gestützt durch ein jüngst

publiziertes CD-Spektrum [276], mit dessen Hilfe man den B_a -Zustand bei 45.8 kK lokalisieren zu können glaubt. Aus vergleichenden Untersuchungen an den UV-Spektren der überbrückten Annulene ist bekannt, daß die B_a -Bande durchaus dicht bei der B_p -Bande und sogar langwellig davon liegen kann. Ließe sich dieser experimentelle Befund durch weitere Messungen untermauern, so wäre das elektronische Spektrum des Naphthalins im Bereich unterhalb 50 kK durch die SDCI-Rechnung in allen Details ausgezeichnet beschrieben.

9.4. Acenaphthen

Das π -Elektronensystem des Acenaphthen besitzt nahezu die selbe Topologie wie das des Naphthalins. Das Perimetermodell sagt deshalb eine weitgehende Übereinstimmung der Elektronenspektren beider Moleküle voraus. Bezüglich der zu erwartenden Differenzen kann man folgendes abschätzen:

- i) Der aliphatische Seitenring führt durch seinen induktiven Effekt zu einer kleinen Rotverschiebung des gesamten Spektrums [268]. Aus hyperkonjugativen Effekten resultierende zusätzlich Übergänge sind im niederenergetischen Spektrum nicht zu erwarten.
- ii) Das System besitzt die Symmetrie C_{2v} mit in der Molekülebene liegender zweizähliger Drehachse. In diesem Fall gehören sämtliche Perimeterzustände zu den Darstellungen A_1 und B_2 und sind sowohl für Einphotonen- wie für Zweiphotonenanregung erlaubt.
- iii) Da die Erniedrigung der Symmetrie die kurze Molekülachse auszeichnet, mischen jetzt alle in Richtung der kurzen Achse polarisierten Zustände des Naphthalins (ID : B_{1u}) mit den totalsymmetrischen (ID : A_g). Beide Typen von Übergängen gehören nun zur ID A_1 , für die der Polarisationsgrad δ nicht durch Symmetrie-

Restriktionen festliegt. Erfahrungsgemäß liegen die Werte in solchen Fällen aber deutlich unterhalb von $\Omega = 1.0$. Auf der anderen Seite mischen die Zustände zur ID B_{2u} (L_b , B_b) und B_{3g} zu Zuständen der ID B_2 mit theoretischem Polarisationsgrad $\Omega = 3/2$.

Vergleicht man das Zweiphotonenspektrum (Abb. 29) mit dem des Naphthalins, so fällt sofort die erhöhte Intensität der L_b -Bande und das zusätzliche Auftreten der L_a -Bande ins Auge. Der o-o-Übergang der L_b -Bande bei 31175 cm^{-1} ist deutlich ausgeprägt und von ähnlicher Intensität wie bei Toluol. Der Polarisationsgrad $\Omega = 1.20$ steht in guter Übereinstimmung zur erwarteten B_2 -Symmetrie. Die L_b -Bande zeigt wie im Naphthalin eine stark ausgeprägte Schwingungsstruktur, woraus man schließen kann, daß die Schwingungskopplung gegenüber der Mischung mit dem " B_{3g} "-Zustand immer noch der dominierende Mechanismus ist, der dem Übergang Intensität verleiht. Dies zeigt auch der Polarisationsgrad Ω , der für die meisten vibronischen Zustände Gesamtsymmetrie A_1 ausweist. Die identifizierbaren Schwingungsfrequenzen sind in Tab. 20 zusammengestellt (vergl. Abb. 30). Die Zuordnung gelingt in völliger Analogie zum Naphthalin. Die erste Schwingung (1000 cm^{-1}) hat den gleichen Polarisationsgrad wie die O-O-Bande, so daß sie der b_{1u} -Mode (1130 cm^{-1}) des Naphthalins entspricht. Die nächste, intensive Bande mit einer Frequenz von etwa 1500 cm^{-1} entspricht der "promoting-mode" des Naphthalins (b_{2u} , 1538 cm^{-1}), die ihre Intensität von den starken A_1 -Übergängen "stiehlt" ($\Omega = 0.40$). Sie bildet einen falschen Ursprung für Progressionen in totalsymmetrischen Schwingungen, von denen sich zwei Frequenzen (600 cm^{-1} und 900 cm^{-1}) identifizieren lassen

Der L_a -Zustand, der im Zweiphotonenspektrum des Naphthalins überhaupt nicht in Erscheinung tritt, erhält jetzt durch Ankoppeln an die intensive " A_g "-Bande genug Intensität, um die Schwingungsstruktur der L_b -Bande etwa 3300 cm^{-1} oberhalb der O-O-Bande völlig zu überdecken.

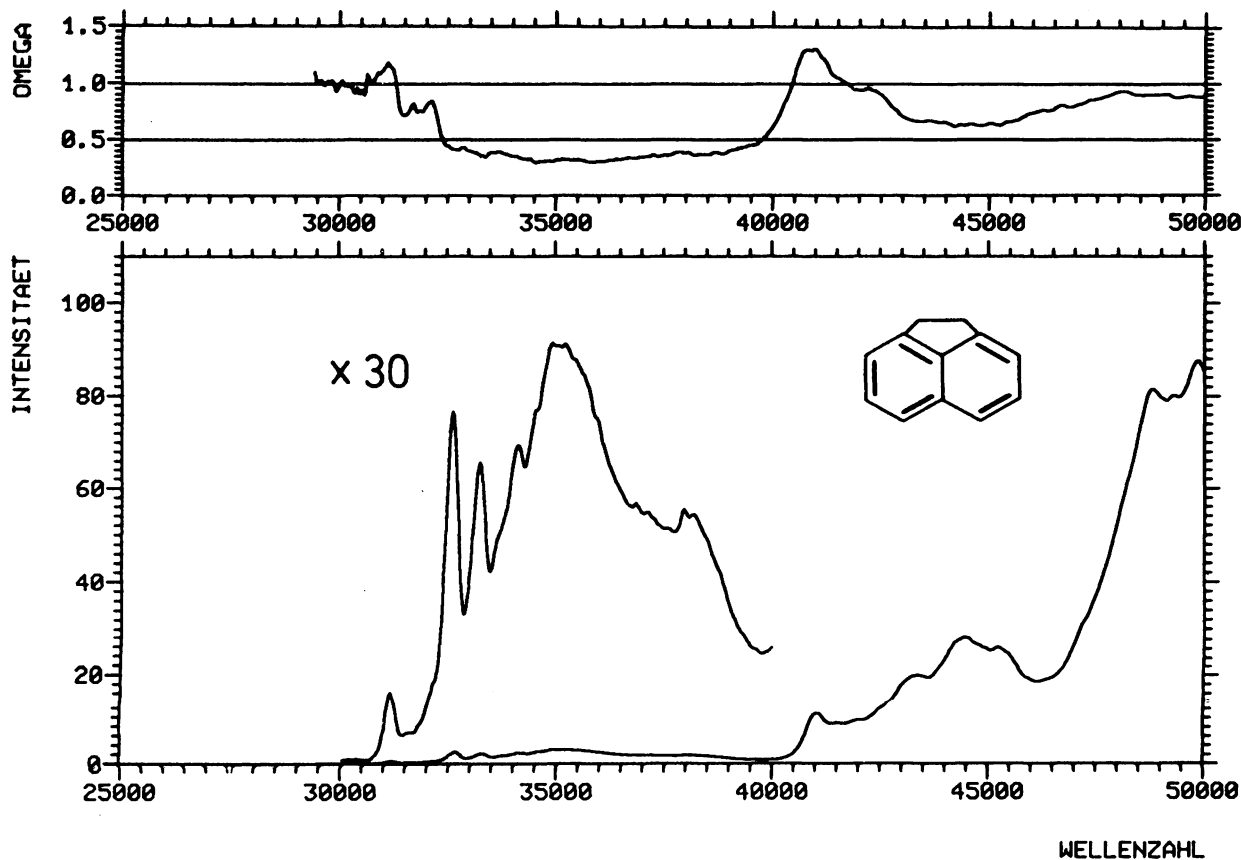
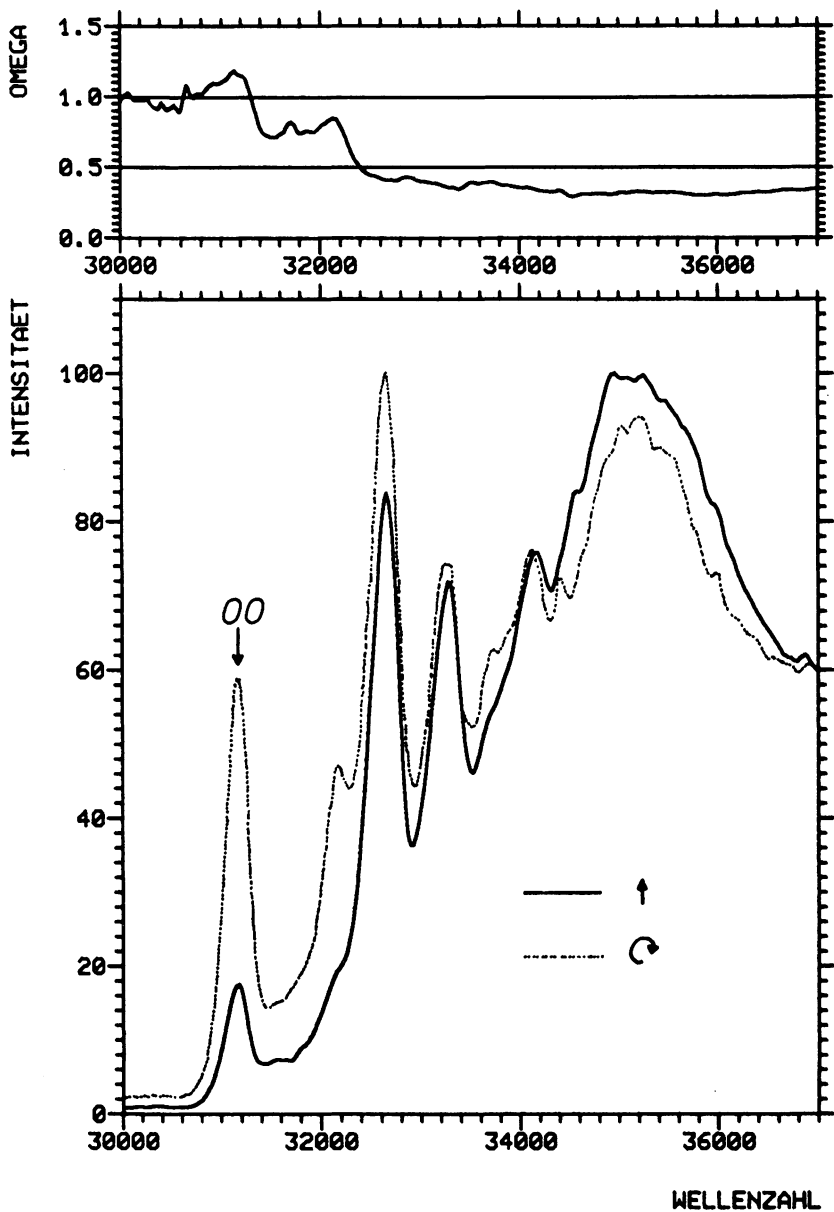


Abb. 29 ACENAPHTHEN ZWEIPHOTONEN-SPEKTRUM



$\nu(\text{cm}^{-1})$		$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$		Zuordnung
lin.	circ.	lin.	circ.	
31175	31175	0	0	0-0
	32175		1000	1000 b_{1u}
32650	32675	1475	1500	1500 b_{2u}
33275	33275	2100	2100	2100 = 1500 + 600 (a_g)
	33750		2575	2575 = 1500 + 875 (a_g)
34150	34125	2975	2950	2975 = 1500+875+600
	34425		3250	3250 = 1500 + 2x 875
34575		3400		

Tab. 20: Schwingungsbanden im Zweiphotonenspektrum des $1A_1 - 1B_2$ (L_b) Überganges des Acenaphthens. Durch Vergleich mit den entsprechenden Banden im Spektrum des Naphthalins lässt sich eine analoge Zuordnung geben.

Der Polarisationsgrad $\Omega = 0.30$ bestimmt die Symmetrie eindeutig als A_1 . Er liegt ziemlich nahe am theoretischen Grenzwert $\Omega = 0.25$ für planare Systeme, woraus man für die Tensorelemente

$$S_{zz} \approx S_{yy} \gg S_{zy} \quad ; \quad S_{xx} = 0$$

abschätzen kann.

Auch im Bereich der intensiven Banden oberhalb 40000 cm^{-1} macht sich die Symmetrieeinminderung gegenüber Naphthalin in Intensitätsverschiebungen bemerkbar. Bezieht man alle Intensitäten auf die "promoting mode" der L_b -Bande, ergibt sich folgende Verteilung:

	L_b	L_a	$1B_g$	$2A_g$	$3A_g$
Naphthalin :	1.0	0.1	4.3	22.9	41.7
Acenaphthen:	1.0	1.2	4.5	7.9	32.3

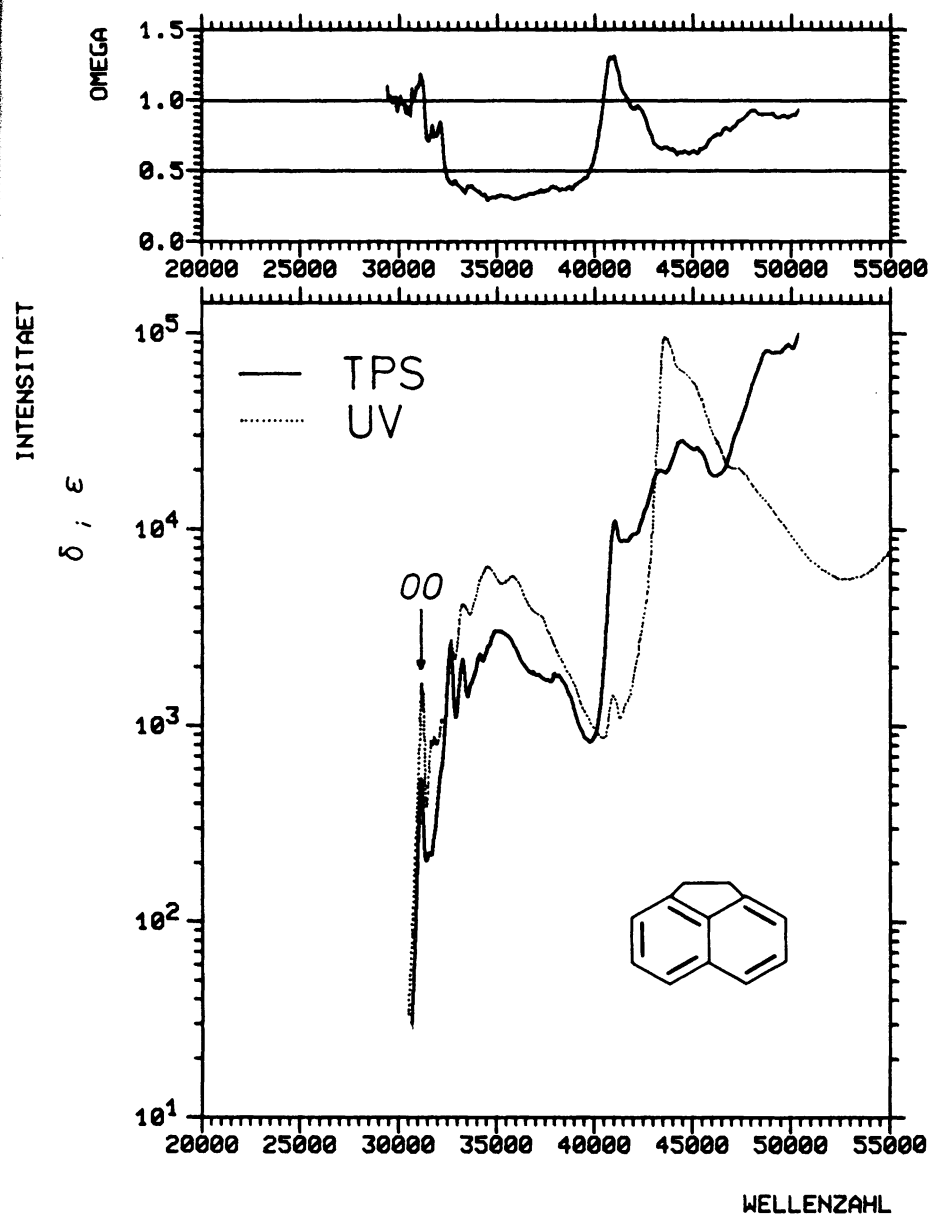


Abb. 31 ACENAPHTHEN ZWEIPHOTONEN-SPEKTRUM

	Literatur [277]			diese Arbeit				Zuordnung
	kK		Intensität	kK	rel δ	Ω	Sym.	Zustand
I	31.1	O-O Lös	$\Xi = 1700$	31.1	O-O	0.66	1.20	$1B_2 = L_b$ ($1B_{2u}$)
				32.6	Max	3.1	0.40	
II	34.6	Max	$\Xi = 6500$	35.0	Max	3.5	0.30	$2A_1 = L_a$ ($1B_{1u}$)
III	41.0		$\Xi = 1400$	41.0		13.8	1.30	$2B_2$ ($1B_{3g}$)
IV				43.4		24.6	0.65	$3A_1$ ($2A_g$)
V	43.7		$\Xi = 97000$	44.5		34.5	0.65	$3B_2 = B_b$ ($2B_{2u}$)
VI	47.4		$\Xi = 20500$					$4A_1 = B_a ?$ ($2B_{1u}$)
VII				48.7		100.0	0.85	$5A_1$ ($3A_g$)

Tab. 21: Experimentelle Bandenlagen und Intensitäten für Acenaphthen.

Die Symmetriangaben in Klammern bezeichnen die entsprechenden Zustände des Naphthalins.

SYM.	SCI/M				SDCI/P					EXP	
	kK	f	δ	Ω	kK	f	δ	Ω	%D		
$L_b = 1B_2$	32.8	.0323	.1018	1.50	33.2	.0073	.0124	1.50	8.1	I	32.6
$L_a = 2A_1$	36.5	.2095	.2622	.70	36.8	.0944	.1393	.54	5.6	II	34.6
"B _g " $2B_2$	45.4	.1896	5.2794	1.50	44.4	.0002	.1829	1.50	11.5	III	41.0
"A _g " $3A_1$	45.4	.0235	18.3051	.25	46.6	.0075	.8246	.72	12.0	IV	43.4
$B_a = 4A_1$	48.5	.6259	1.9923	.26	48.8	.2854	.8888	.53	9.0		
$5A_1$	54.4	.0025	201.59	1.24	49.3	.0359	5.9305	1.12	29.6	VIII	48.7
$B_b = 3B_2$	45.8	1.6233	1.0812	1.50	49.5	1.2757	.0652	1.50	5.6	V	43.7
$4B_2$	51.4	.0129	11.349	1.50	50.5	.0001	.3247	1.50	15.2		
$5B_2$	59.2	.0001	20.526	1.50	55.3	.0187	.0043	1.50	26.0		
$6B_2$	59.7	.1063	.8947	1.50	56.1	.0009	1.0228	1.50	24.1		
<hr/>											
A_1					64.8	.1248	36.0215	.25	20.6		
A_1	62.1	.7576	/	/	65.7	.4158	5.0976	.44	17.5		

Tab. 22: CNDO-CI Rechnungen zu Acenaphthen. Unterhalb der gestrichelten Linie sind nicht mehr alle Zustände aufgeführt. Die Geometrie wurde der Röntgenstrukturanalyse [278] entnommen.

Die Intensitätsverschiebung erfolgt hauptsächlich zu Lasten der $2A_g$ -Bande, so daß sich die $1B_g$ -Bande jetzt deutlicher heraushebt. Dies zeigt sich besonders ausgeprägt auch im Polarisationsgrad. Die " $2A_g$ "-Bande erscheint etwas verbreitert mit zwei Maxima bei 43.4 und 44.5 kK. Diese Verbreiterung könnte für die Existenz eines weiteren Zustandes sprechen. Der intensivste Übergang liegt fast genau bei der selben Energie wie im Naphthalin (48.7 kK) und zeigt auch den selben Polarisationsgrad ($\Omega = 0.85$).

Die Übergangsenergien sind in Tab. 21 mit den aus Einphotonen-Messungen bekannten zusammengestellt. Das UV-Spektrum (Abb. 31 gestrichelt) zeigt neben den L_b , L_a und B_b -Banden noch ein kleines Maximum bei 41.0 kK ($\epsilon = 1400$), das auf Grund seiner Koinzidenz mit dem Zweiphotonenspektrum dem " B_g "-Zustand zugeordnet werden muß. Außerdem zeigt die kurzwellige Flanke der B_b -Bande eine Schulter bei 47.4 kK, über deren Polarisation allerdings nichts bekannt ist.

In wie weit stimmen diese Beobachtungen mit den theoretischen Resultaten des CNDO-CI-Verfahrens überein? Diese sind in Tab. 22 aufgeführt und den experimentellen Daten in Abb. 32 graphisch gegenübergestellt. Die Situation ist der beim Naphthalin beschriebenen sehr ähnlich: Die Übergänge zu L_b , L_a und B_b werden in SCI und SDCI gleich gut beschrieben. Die Banden " B_g " bei 41.0 kK und " A_g " bei 43.4 kK werden mit SDCI ebenfalls gut wiedergegeben, im SCI erscheinen sie dagegen vertauscht und kurzwellig verschoben. Für die intensivste Zweiphotonenbande kann auf Grund der experimentellen Befunde nur ein A_1 -Zustand in Frage kommen. Die von SCI zunächst nahe gelegte Zuordnung zum 4 B_2 -Zustand scheidet daher aus. Erst der 5 A_1 -Zustand zeigt die erforderliche Symmetrie und Intensität. Dagegen ist die Zuordnung dieses Überganges zum 5 A_1 -Zustand auf der Basis von SDCI sowohl in der Energie als auch in der Intensität passend, ohne daß ein dazwischen

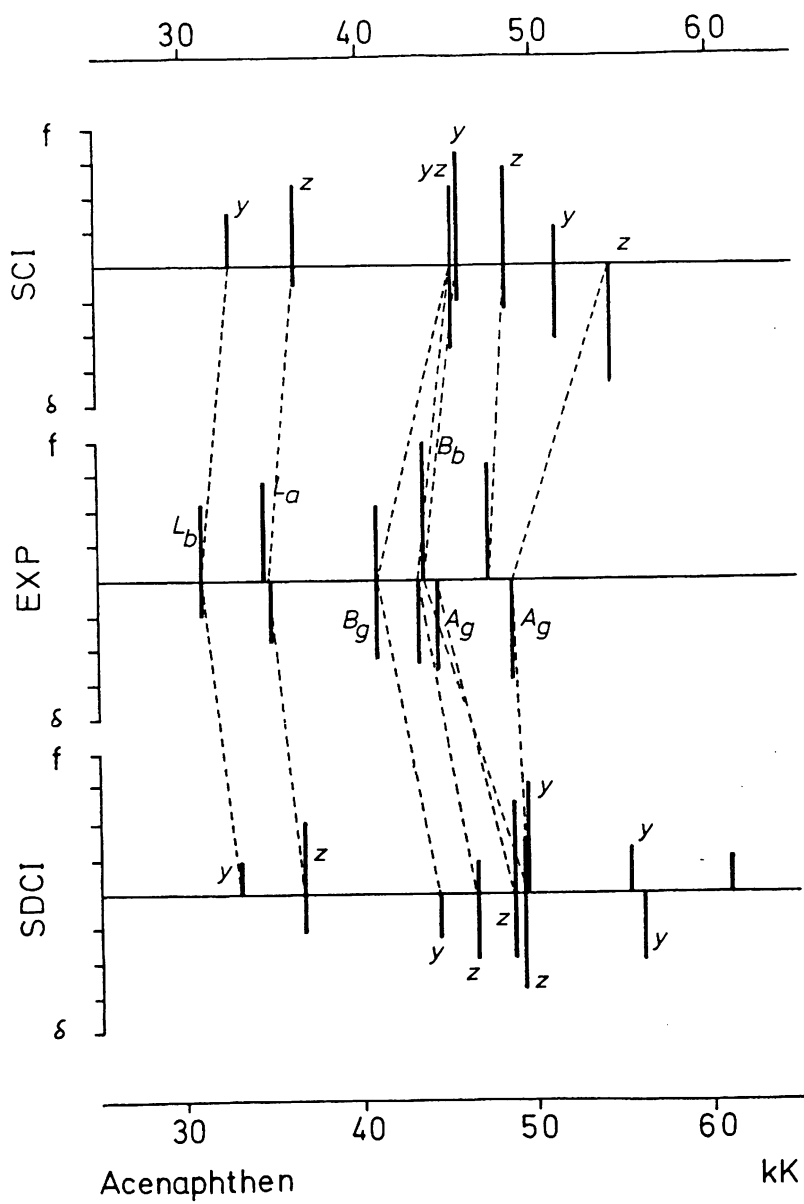


Abb. 32

liegender Zustand überschlagen werden müßte.

Interessant ist, daß in beiden Rechnungen für die B_a -Bande eine Zweiphotonenintensität berechnet wird, die in die Größenordnung für erlaubte Übergänge fällt. Folgt man für die Energie dieses Überganges dem SDCI-Resultat, so hätte man hiermit eine Erklärung für die Verbreiterung der " $2A_g$ "-Bande. Die Zuordnung der SCI-Rechnung erscheint in diesem Fall allerdings ebenfalls zulässig. Danach liegt der B_a -Übergang im UV-Spektrum bei 47.4 kK und ist im Zweiphotonenspektrum unter der intensiven " $3A_g$ "-Bande bei 48.7 kK verborgen.

9.5. 1.6-Methano-10-annulen

Wie im Acenaphthen hat der 10- π -Elektronen-Perimeter in den überbrückten 10-Annulenen C_{2v} -Symmetrie. Da die zweizählige Drehachse in diesen Systemen senkrecht auf dem Perimeter steht, kommt es im Gegensatz zum Acenaphthen nicht zu einer Vermischung der verschiedenen Perimeterzustände. Vielmehr gehen die vier irreduziblen Darstellungen, zu denen die Perimeterzustände im Naphthalin gehören, in vier verschiedene Darstellungen der Symmetriegruppe C_{2v} über (vgl. Tab. 15). Verglichen mit Naphthalin treten folgende Effekte auf:

- i Der Perimeter ist nicht mehr planar. Eine Unterscheidung zwischen $\pi\pi^*$ und $O\pi^*$ Übergängen ist nicht mehr möglich, es kommt also zur Einmischung von $O\rightarrow\pi^*$ Anteilen in die Perimeterübergänge.
- ii Die transannulare Wechselwirkung zwischen den beiden Brückenkopfätoen ist nicht vernachlässigbar. Bezogen auf diese Wechselwirkung als Parameter stehen die überbrückten Annulene etwa in der Mitte zwischen den idealen Ringen und den Acenen, wie aus Modellrechnungen abgeschätzt werden kann [279, 280].

- iii Alle Übergänge sind zweiphotonen-erlaubt. Im Einphotonenspektrum sind nur noch die A_2 -Zustände verboten, die den B_{3g} -Zuständen des Naphthalin entsprechen (Tab. 15).

Mit Hilfe des PPP-Verfahrens lassen sich die Einflüsse der Ringdeformation und der transannularen Wechselwirkung auf die Bandenlagen abschätzen. Das Resultat einer solchen Rechnung unter Verwendung eines Standard-Parametersatzes [24] mit Ohno-Integralen [146] zeigt das Korrelationsdiagramm Abb. 33: Ausgehend vom idealen 10-Ring (a) wird der verdrehte Perimeter des 1.6-Methano-10.annulens zunächst ohne transannulare Wechselwirkung berechnet (b) und dann durch stufenweises Erhöhen dieser Wechselwirkung (c : 0.4β ; d: 0.7β) ins Naphthalin überführt (e). Die linke Seite der Abbildung zeigt das Resultat der SCI-Rechnung, die rechte das der SDCI-Rechnung mit den 100 energieärmsten Konfigurationen.

Die Perimeterzustände L_a , L_b , B_a und B_b sind durch Korrelationslinien verbunden. B_g -Zustände sind durch Dreiecke markiert, A_g -Zustände durch Kreise.

Nimmt man die mittlere Zeile als Schätzung für das reale System, so kommt man zu folgender Abschätzung:

Alle Banden des Naphthalins (e) werden zu kleinen Wellenzahlen hin verschoben. Die stärkste Verschiebung erfährt der L_b -Zustand, die geringste die beiden ersten g-Zustände. Man erwartet deshalb im Wesentlichen ein dichtes Zusammenrücken der Banden $1B_{3g}$, $2A_g$, B_b und B_a des Naphthalins.

Die Fluoreszenz-Quantenausbeute des 10 -Annulens ist deutlich niedriger als die des Naphthalins. Zur Messung der Zweiphotonenspektren war eine Konzentration von ca 1 m erforderlich. Der untersuchbare Spektralbereich wurde durch die langwellige Fluoreszenz auf der einen und die schwache

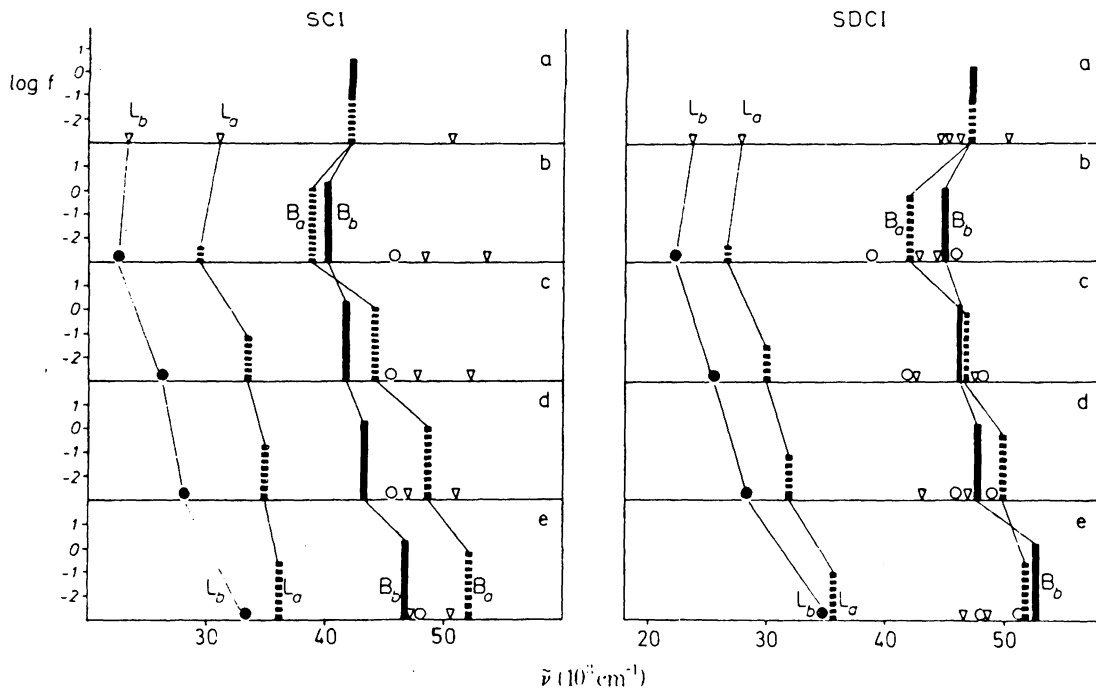


Abb. 33: PPP-Korrelationsdiagramm der Elektronenzustände des 10-Annulens.
a) idealer 10-Ring,
b) 10-Ring in der experimentellen Geometrie des 1.6-Methano-10-annulens
c) wie b, aber mit transannularer Wechselwirkung von 0.4 β -Einheiten
d) wie c, aber mit 0.7 β -Einheiten
e) Naphthalin

Laserintensität im Roten auf der anderen Seite auf den Bereich 460-690 nm eingeengt.

Das Zweiphotonenspektrum Abb. 34 zeigt deshalb auf der langwelligen Seite nur noch die abfallende Flanke einer Bande mittlerer Intensität, deren Maximum man etwa bei 28 kK abschätzen kann. Zu kurzen Wellenlängen hin steigt die Intensität über zwei Stufen bei 34.5 und 36.5 kK zu einem Maximum bei 38.2 kK an. Auf dieses Hauptmaximum folgen zwei niedrigere Maxima bei 39.3 und 40.5 kK. Oberhalb 43.0 kK steigt der Zweiphotonenquerschnitt wieder stark an, doch machte die Nähe der Erregerwellenlänge zur Fluoreszenz eine weitere Verfolgung dieser Bande unmöglich.

Ein Vergleich mit dem UV-Spektrum (Abb. 35) zeigt, daß die langwelligste Bande mit Maximum bei 27.8 kK gut mit dem Anfangsbereich des Zweiphotonenspektrums übereinstimmt. Diese Bande wird übereinstimmend dem L_b -Übergang zugeschrieben [279-281].

Dem widerspricht allerdings der niedrige Wert des Polarisationsgrades ($\Omega = 0.40$), da die L_b -Bande aus Symmetrie-Gründen $\Omega = 1.50$ zeigen müßte. Dies kann nur durch die Annahme erklärt werden, daß die Hauptintensität der L_b -Bande im Zweiphotonenspektrum aus Schwingungskopplung resultiert. Es ist schon aus diesem Grund bedauerlich, daß der Bereich der O-O-Bande bisher noch nicht spektroskopiert werden konnte.

Sein zweites Maximum zeigt das UV-Spektrum bei 33.5 kK. Diese Bande ist parallel zur L_b -Bande polarisiert und kann deshalb nicht vom L_a -Zustand verursacht werden. Diese "mysteriöse" Bande konnte bis jetzt keinem Perimeterzustand zugeordnet werden und wird meist einfach als "C-Bande" bezeichnet [280]. Der L_a -Zustand liegt bei ca 30.5 kK in der langwelligen Flanke dieser Bande verborgen, wie aus dem Polarisationsgradspektrum hervorgeht [279].

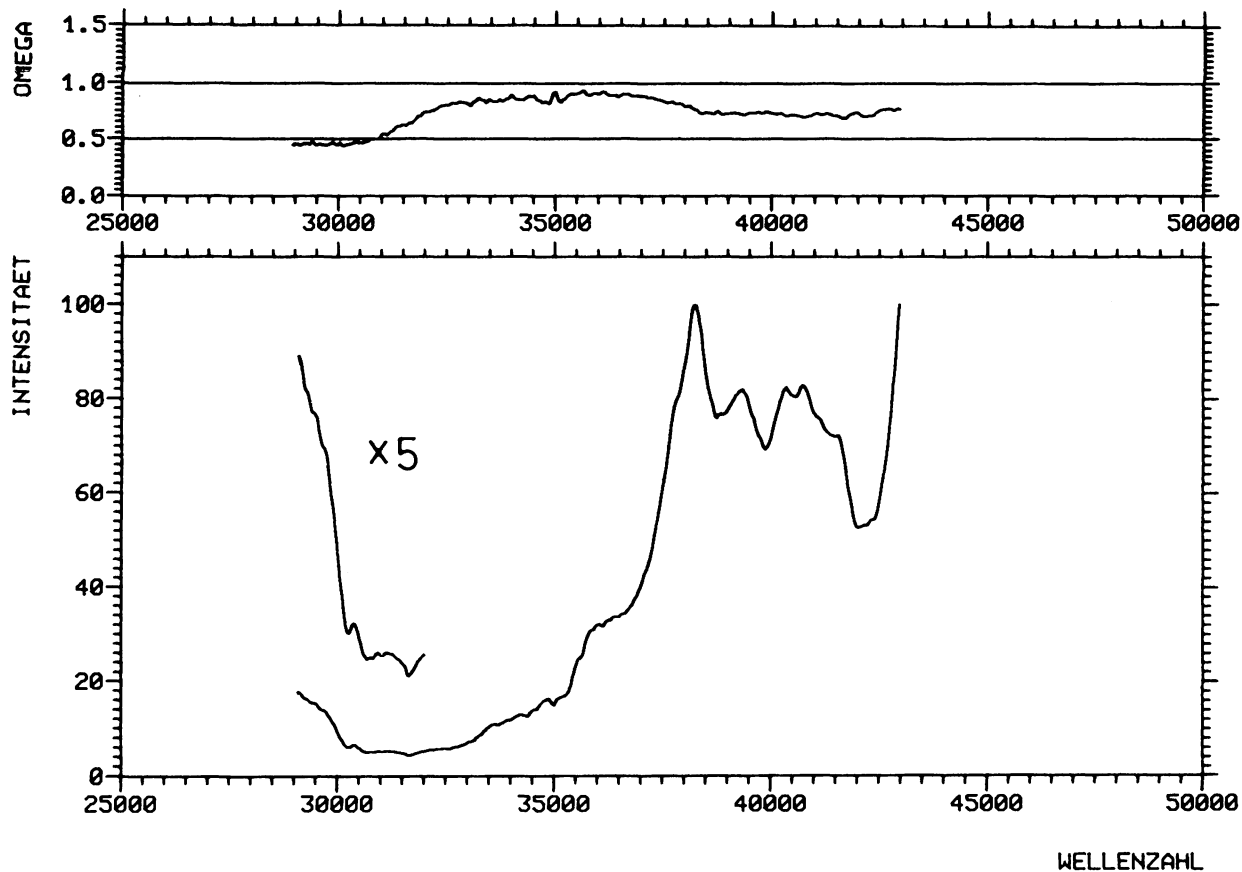


Abb. 34 1,6-METHANO-10-ANNULEN ZWEIPHOTONEN-SPEKTRUM

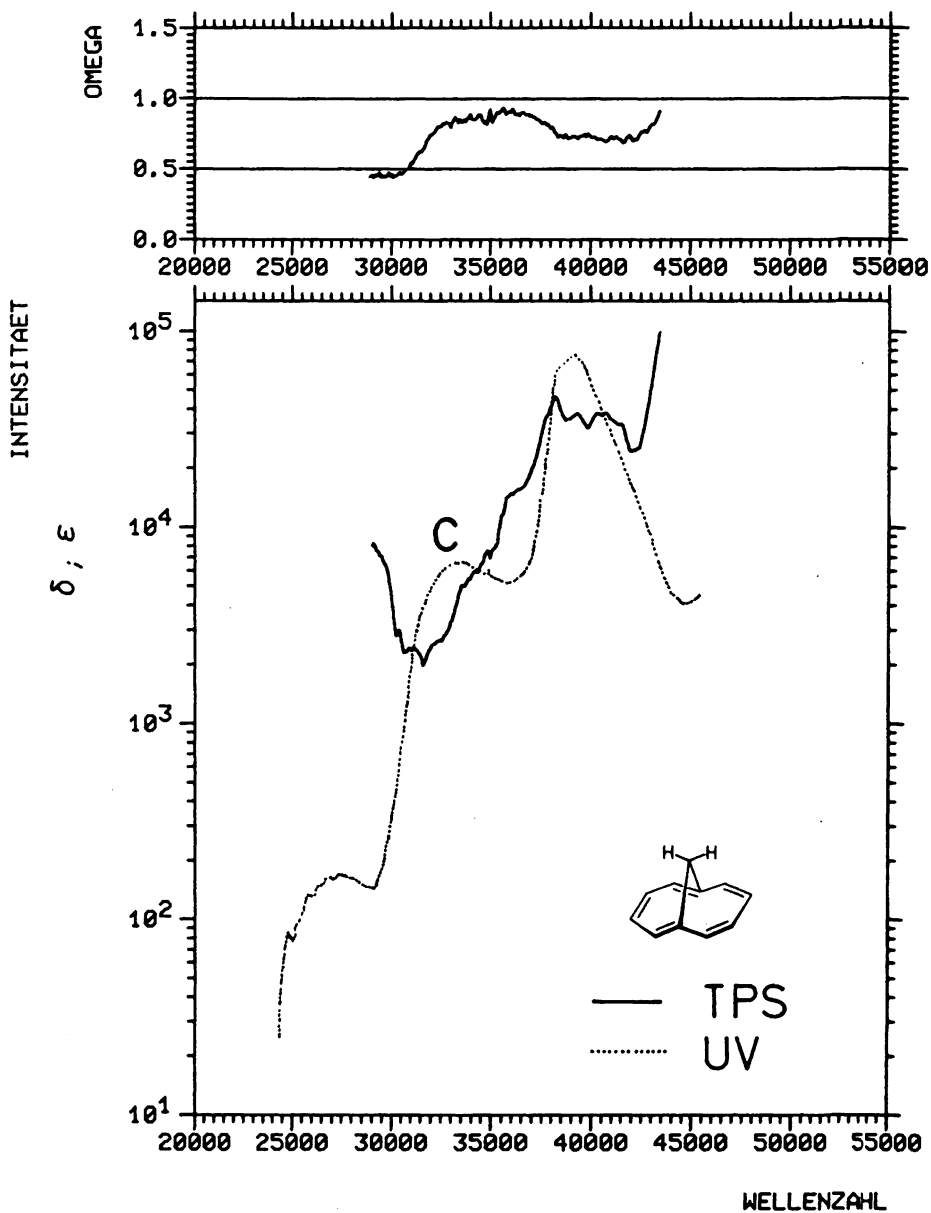


Abb. 35 1.6-METHANO-10-ANNULEN ZWEIPHOTONEN-SPEKTRUM
UV-Spektrum (gepunktet) aus [279]

Der Hauptanteil der stärksten Absorption bei 39.3 kK ($\epsilon = 79400$) resultiert sicher aus dem B_b -Übergang. Der B_a -Zustand wird aber dicht benachbart vermutet. Eine schwache Struktur im PG-Spektrum machte zuerst eine Lokalisierung bei 41.5 kK wahrscheinlich [279]. Das MCD-Spektrum gibt dagegen starke Argumente für eine Lokalisierung in der langwelligen Flanke der B_b -Bande bei 38.5 kK [280].

Auch das Zweiphotonenspektrum macht bei ca 40 kK mehrere Zustände wahrscheinlich, da die dort beobachtete Bande recht breit ist und mehrere Maxima aufweist. Die dominierende Symmetrie ist aber A_1 ($\Omega = 0.70$), da alle anderen Symmetrien $\Omega = 1.50$ zeigen sollten.

Welche weitere Information läßt sich aus dem Vergleich mit den CNDO-CI-Rechnungen erhalten? Da wegen der fehlenden Planarität des Systems keine $\sigma\pi^*$ Übergänge im SDCI abgetrennt werden konnten, wurde die CI-Basis auf 300 Konfigurationen erweitert. Das Resultat unterscheidet sich aber nur geringfügig von dem mit 200 Konfigurationen erhaltenen.

Sowohl SCI als auch SDCI geben die Lagen der beiden L-Banden mit befriedigender Genauigkeit wieder. In beiden Fällen wird für die L_b -Bande eine Zweiphotonenintensität von mittlerer Größe berechnet, während für die L_a -Bande, obwohl symmetrie-erlaubt, ein nahezu verschwindender Wert gefunden wird. In Übereinstimmung damit zeigt das Zweiphotonenspektrum im Bereich der L_a -Bande ein Minimum. Die nächsten beiden berechneten Zustände haben Symmetrie A_1 und A_2 und liegen etwa in der Mitte zwischen L_a und B_b . Der $1A_2$ -Zustand entspricht dem B_g -Zustand des Naphthalins und sollte in der Intensität etwas schwächer sein. Die SDCI-Rechnung legt aus Intensitäts- und Energiegründen die Zuordnung dieser Zustände zu der Stufe bei 36.5 kK und dem Maximum bei 38.2 kK im Zweiphotonenspektrum nahe. Auch

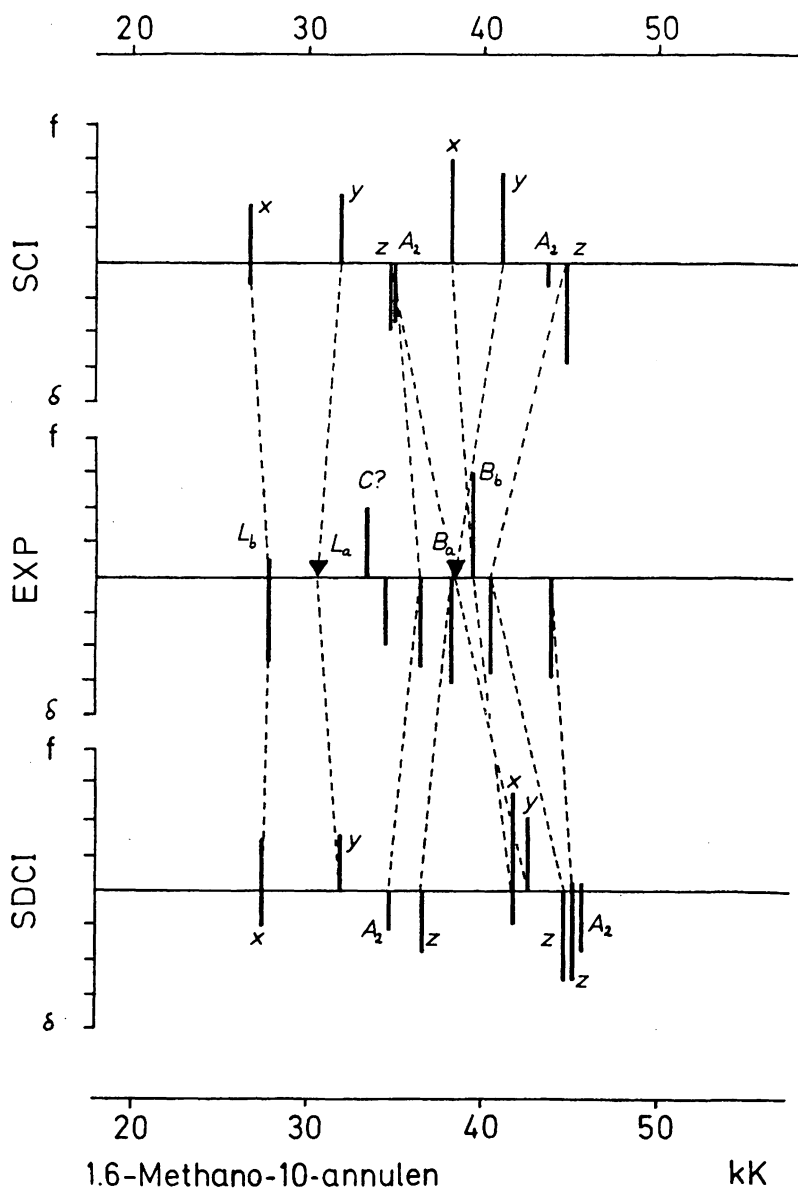


Abb. 36

	Literatur		diese Arbeit			Zuordnung	
	kK	Intensität	kK	δ_{rel}	Ω	Sym.	Zustand
I	25.0	O-O	(28.0)	18.0	0.45	$1B_2 = L_b$	
	27.8	Max					
II	30.5	PG ^a , MCD ^b	34.5	13.0	0.85	$1B_1 = L_a$	
III	33.5 ^{a,b,c}	$\Sigma = 6300$ $f = 0.107$? "C"-Bande	
IV			36.5	33.7	0.90	?	
V			38.2	100.0	0.75	$1A_2$	
VI						$2A_1$	
VII	38.5	MCD ^b				$2B_1 = B_a$	
VIII	39.3	Max ^{a,b,c} $\Sigma = 79400$ $f = 1.040$	39.3	81.0	0.75	$2B_2 = B_b$	
IX			40.5	82.1	0.70	$3A_1$	
X			43.0	100.0	0.85	$4A_1$	

Tab. 23: Experimentelle Bandenlagen und Intensitäten für 1.6-Methano-10-annulen.

a: [279]; b: [280]; c: [281]

Sym.	SCI/M				SDCI/P					Exp.	
	kK	f	δ	Ω	kK	f	δ	Ω	%D		
$L_b = 1B_2$	26.8	.0564	.3343	1.50	27.5	.0338	.0897	1.50	9.5	I	27.8
$L_a = 1B_1$	32.0	.0907	.0001	1.50	31.9	.0403	—	—	6.1	II	30.5
$1A_2$	35.0	—	4.5675	1.50	34.7	—	.1391	1.50	16.0	V	36.5
$2A_1$	34.8	.0017	7.7941	.75	36.6	—	.6301	.27	13.5	VI	38.2
$B_b = 2B_2$	38.3	1.1142	.0717	1.50	41.8	.6643	.0923	1.50	9.3	VIII	39.3
$B_a = 2B_1$	41.2	.4071	.0002	1.50	42.6	.1379	.0069	1.50	12.6	VII	38.5
$2A_2$	43.8	—	.4241	1.50	42.7	—	.0459	1.50	14.8		
$3A_1$	44.8	.0296	56.667	.39	44.7	.0222	3.9261	.42	18.6	IX	40.5
$4A_1$	48.7	.0099	94.834	1.05	45.2	.0030	3.4142	.78	37.1	X	43.0

Tab. 24: Resultate der CNDO-CI rechnungen für 1.6-Methano-10-annulen.

Die Geometrie wurde nach der Röntgenstrukturanalyse [282a] bestimmt.

das SCI-Resultat ist damit vereinbar, da die Zustände zwar in umgekehrter Reihenfolge, aber dicht benachbart gefunden werden.

Beide Rechnungen finden als nächste Zustände B_b und B_a . Dicht darauf folgen in SDCI zwei A_1 -Zustände mit hoher Zweiphotonenintensität. Der erste hinreichend zweiphotonenintensive Übergang mit SCI ist ebenfalls von A_1 -Symmetrie. Da für beide B-Banden nur geringe Zweiphotonenintensität berechnet wird, liegt es nahe, die Bande bei 40.5 kK im Zweiphotonenspektrum dem $3A_1$ Zustand zuzuordnen. Die beiden B-Banden könnten dann durch Schwingungskopplung von diesem dicht benachbarten Zustand genügend Intensität erhalten, um durch Verbreiterung der Bande in Erscheinung zu treten.

Diese Zuordnung erklärt alle experimentellen Befunde mit Ausnahme der "mysteriösen C-Bande". Energetisch käme nur der $1A_2$ -Zustand in Frage, doch ist dieser in Einphotonenspektroskopie verboten und kann nur schwerlich eine Bande mit Oszillatorenstärke $f = 0.1$ erklären. Auch für den folgenden A_1 -Zustand ist die berechnete Oszillatorenstärke völlig unzureichend. Wir werden auf diese Frage beim 1.6-Oxido-1o-annulen noch einmal zurückkommen.

9.6. 1.6-Oxido-1o-annulen

Das 1.6-Oxido-1o-annulen (OX) hat die selbe Symmetrie und nahezu den selben Perimeter wie das 1.6-Methano-1o-annulen (ME). Die Spektren beider Verbindungen zeigen dementsprechend weitgehende Übereinstimmung. Auf Grund des etwas größeren Bindungswinkels am Brücken-O-Atom verglichen mit dem Brücken-C-Atom erwartet man einen größeren Abstand der beiden Brückenkopfatome und damit eine kleinere transannulare Wechselwirkung. Aus Diagramm 33 entnimmt man, daß dies im wesentlichen eine Rotverschiebung der Banden L_b und B_a zur Folge haben sollte.

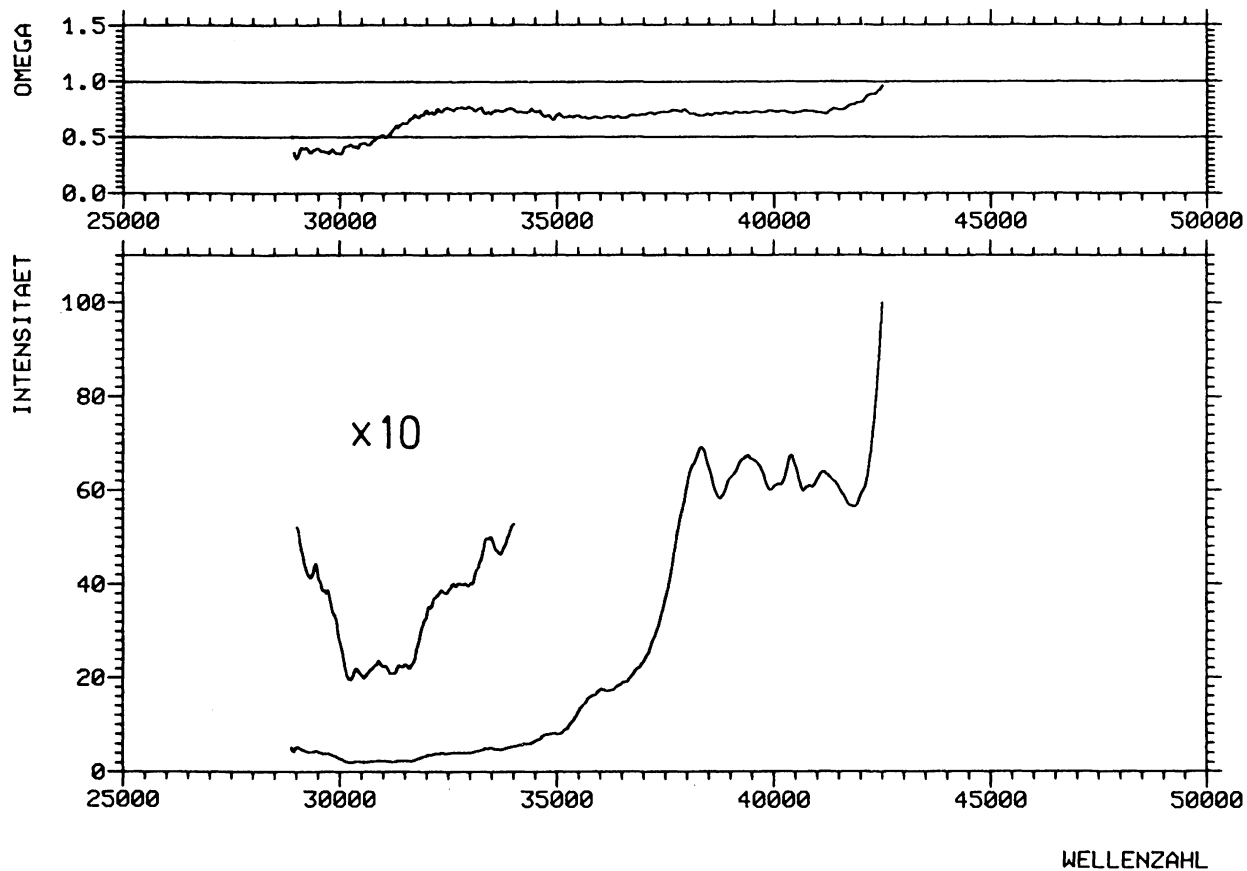


Abb. 37 1.6-OXIDO-10-ANNULEN ZWEIFHOTONEN-SPEKTRUM

Dies wird in der Tat beobachtet. Die L_b -Bande hat ihr Maximum bei 25.4 kK. Die B_a -Bande tritt nun, im Gegensatz zu ME, durch ein ausgeprägtes Minimum im PG bei 37.0 kK deutlich in Erscheinung. Außerdem wird sie im UV-Spektrum auf der langwelligen Flanke der B_b -Bande (39.3 kK) als ausgeprägte Schulter sichtbar. Der L_a -Übergang und die "mysteriöse C-Bande" behalten nahezu ihre Position (30.5 kK und 34.0 kK).

Auch im Zweiphotonenspektrum von OX finden sich nur kleine Verschiebungen relativ zum Spektrum von ME. So zeigt es wieder im Bereich des L_a -Überganges ein Minimum und steigt dann über zwei Schultern zu einem breiten Bereich hoher Intensität an. Die beiden Schultern liegen jetzt bei 32.6 kK und 36.0 kK. Im Bereich hoher Intensität von ca 38-42 kK bleibt der Zweiphotonenquerschnitt nahezu auf konstantem Niveau mit kleinen Maxima bei 38.3, 39.3, 40.3 und 41.1 kK. Oberhalb 43.0 kK folgt dann wie im ME ein steiler Anstieg der Intensität.

Die Geometrie des Oxido-annulens ist zwar schon einmal Gegenstand einer Röntgenstrukturuntersuchung gewesen. Die publizierten Resultate [283] enthalten aber zu wenig Information, um daraus die Geometrie des Moleküls ableiten zu können. Zur Durchführung der CNDO-CI-Rechnungen mußte daher eine Struktur geschätzt werden. Dazu wurde ein Programm verwendet, das die Geometrie auf der Basis des MNDO-Hamiltonoperators optimiert [194-197]. Dieses Verfahren ist zur Optimierung der Struktur größerer organischer Systeme vermutlich das beste, welches zur Zeit verfügbar ist. Aus Tab. 25 entnimmt man, daß die damit optimierte Geometrie für das Methano-Annulen gut mit der experimentellen übereinstimmt. Dies ist ein recht kritischer Test, da NDO-Verfahren leicht zur Überschätzung der Stabilität von Dreiringen neigen. So liefert die Optimierung der Geometrie des Methano-Annulens mit dem CNDO/2-Verfahren das Molekül in der Norcardienform. Für die MNDO-optimierte Geometrie

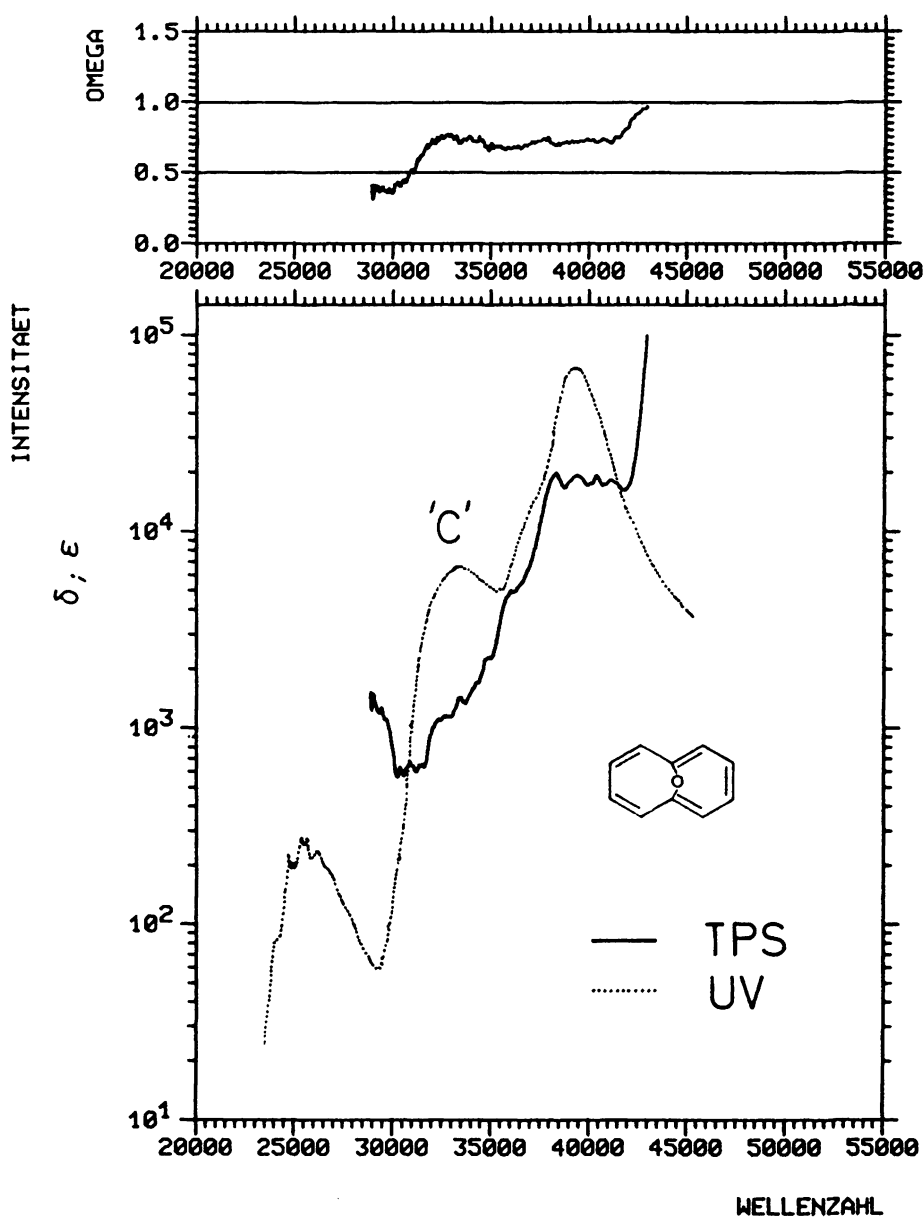


Abb. 38 1,6-OXIDO-10-ANNULEN ZWEIPHOTONEN-SPEKTRUM
UV-Spektrum (gepunktet) aus [279]

des Oxido-annulens darf man demnach etwa gleich gute Übereinstimmung mit der Realität erwarten wie sie im Falle von ME gefunden wurde.

Wie die CNDO-CI-Rechnungen zeigen, scheinen aber selbst recht kleine Fehler in der Geometrie das berechnete Spektrum bereits deutlich zu verändern (Tab. 27). Deutlich ist eine Verschiebung aller A-Zustände bezüglich der B-Zustände zu höheren Energien hier zu beobachten. Dieser Effekt tritt in SCI/M deutlich hervor, kann aber auch durch Doppeltanregungen nur mäßig korrigiert werden.

Eine Zuordnung mit Hilfe der SDCI-Rechnung und in Analogie zum Methano-Annulen kommt zu folgendem Resultat: Die beiden langwelligsten Übergänge sind L_b und L_a . Für die Schulter bei 36.0 kK mit nachfolgendem Maximum bei 38.3 kK im Zweiphotonenspektrum kommen nur die Zustände $1A_2$ und $2A_1$ in Frage. Sie werden zwar in umgekehrter Reihenfolge berechnet, doch legt das berechnete Intensitätsverhältnis die selbe Reihenfolge wie im ME nahe. Der PG ($\Omega = 0.75$) zeigt nämlich, daß die Hauptintensität zu einem Übergang mit A_1 -Symmetrie gehört. Die aus dem Einphotonen-PG bekannte B_a -Bande liegt dann zwischen diesen beiden Übergängen. Ebenfalls eindeutig ist die Zuordnung der B_b -Bande zum $2B_2$ -Zustand. Für die nächsten drei Übergänge zu $2A_2$, $3A_1$ und $3A_2$ werden etwa gleich große Zweiphotonenintensitäten berechnet. Mindestens einer dieser Zustände dürfte noch an der breiten Absorption bei 40 kK beteiligt sein.

Die angeregten Zustände liegen aber in diesem Bereich anscheinend schon so dicht, daß eine eindeutige Bestimmung der Reihenfolge zumindest mit dem vorhandenen experimentellen Material nicht möglich ist.

Wieder bleibt die Frage nach der "mysteriösen" Bande bei 34.0 kK im UV-Spektrum offen. Weder für OX noch für ME konnte in irgendeiner Rechnung ein Übergang gefunden

R	1.6-Methano				11-Difluoro			1.6-Oxido
	CNDO/2	MNDO	EXP-1	EXP-2	MNDO	EXP-3	EXP-4	MNDO
1-2	1.453	1.425	1.409	1.405	1.429	1.438	1.410	1.423
2-3	1.348	1.394	1.383	1.378	1.391	1.383	1.366	1.399
3-4	1.432	1.424	1.415	1.418	1.426	1.370	1.411	1.419
1-11	1.487	1.508	1.477	1.486	1.547	1.455	1.470	1.386
1-6	1.553	2.259	2.257	2.235	2.241	2.250	2.269	2.217

Tab. 25: Vergleich der Bindungslängen für einige 10-Annulen-Systeme aus Röntgenstrukturuntersuchungen und semiempirischen Optimierungsverfahren.

EXP-1: Messung der Carbonsäure bei Raumtemperatur [282a].

EXP-2: 1.6-Methano-10-annulen bei 145 K, [282b].

EXP-3: 11-Difluoro-1.6-methano-10-annulen bei 300 K, [282c].

EXP-4: 11-Difluoro-1.6-methano-10-annulen bei 170 K, [282d].

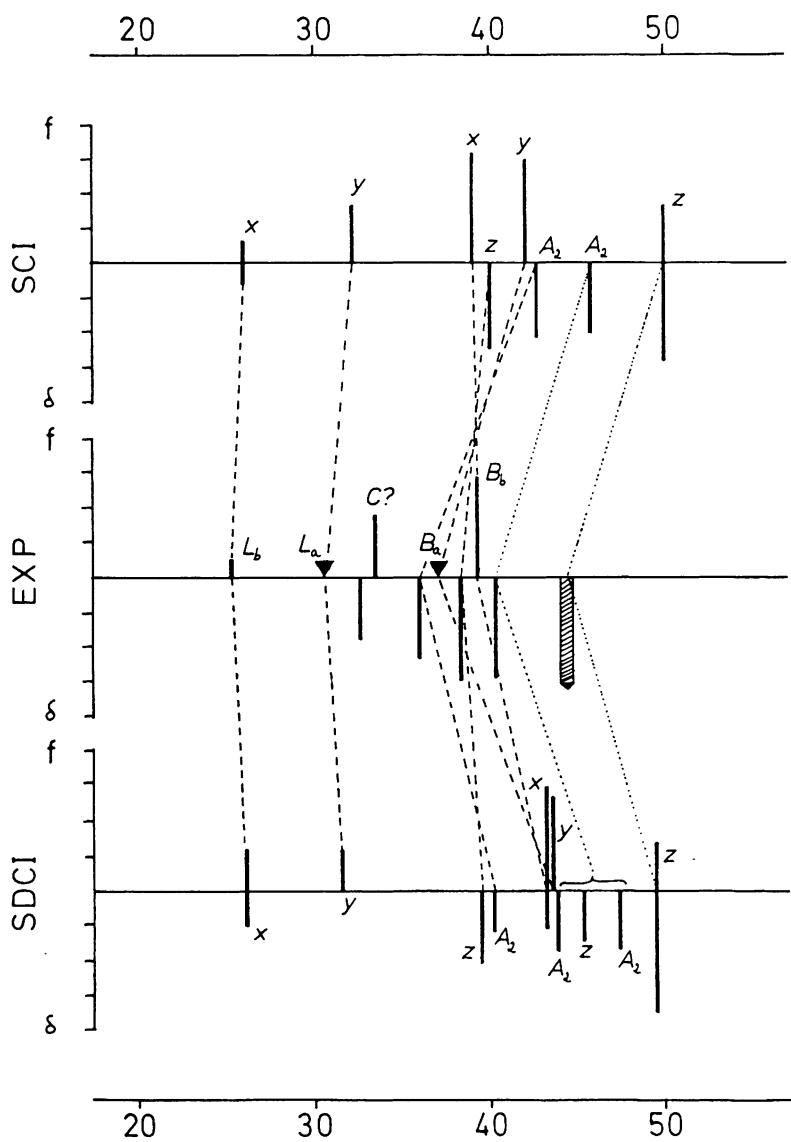
	Literatur [279]		diese Arbeit			Zuordnung	
	kK	Intensität	kK	δ_{rel}	Ω	Sym.	Zustand
I	25.4	$\Sigma = 282$				$1B_2$	$= L_b$
II	30.5	PG				$1B_1$	$= L_a$
III			32.6	6.0	0.75	?	
IV	33.5	$\Sigma = 6310$?	"C"-Bande
V			36.0	25.0	0.65	$1A_2$	
VI	37.0	PG				$2B_1$	$= B_a$
VII			38.3	100.0	0.70	$2A_1$	
VIII	39.1	$\Sigma = 70800$	39.3	98.0	0.70	$2B_2$	$= B_b$
IX			40.3	98.0	0.70	?	
			41.1	92.0	0.70		

Tab. 26: Experimentelle Bandenlagen und Intensitäten für 1.6-Oxido-10-annulen.

Sym.	SCI/M				SDCI/P					Exp.	
	kK	f	δ	Ω	kK	f	δ	Ω	%D		
$L_b = 1B_2$	26.1	.0053	.3567	1.50	26.1	.0173	.0792	1.50	9.6	I	25.4
$L_a = 1B_1$	32.2	.0460	—	—	31.5	.0154	.0001	1.50	5.4	II	30.5
$2A_1$	40.1	.0016	26.7283	.66	39.5	.0051	1.3294	.32	18.8	VII	38.8
$1A_2$	42.8	—	12.7963	1.50	40.2	—	.1722	1.50	30.5	V	36.0
$B_b = 2B_2$	39.0	1.5582	.0475	1.50	43.3	.9834	.1259	1.50	8.0	VIII	39.1
$B_a = 2B_1$	42.2	1.0185	.0005	1.50	43.6	.4855	.0086	1.50	12.0	VI	37.0
$2A_2$	45.8	—	10.4045	1.50	43.8	—	.4753	1.50	14.7		
$3A_1$	50.0	.0484	60.7646	.32	45.3	.0006	.3250	.55	39.8		
$3A_2$					47.4	—	.4774	1.50	25.5		
$4A_1$					49.5	.0241	32.9086	.55	36.3		

Tab. 27: Resultate der CNDO-CI Rechnungen für 1,6-Oxido-10-annulen.

Die Geometrie wurde mit dem MNDO-Verfahren optimiert.



1.6-Oxido-10-annulen

kK

Abb. 39

werden, der in Richtung der langen Achse polarisiert, hinreichend intensiv ($f = 0.1$) und energetisch sinnvoll platziert ist. Zur Erklärung auf der Basis von Schwingungskopplung - an den $1A_a$ oder den $1A_2$ - Zustand - ist die gefundene Intensität ebenfalls zu hoch.

9.7. Anthracen

Ein Zweiphotonenspektrum des Anthracens wurde bereits 1972 von Bergman und Jortner publiziert [228]. An 20 Punkten im Bereich 30-40 kK wurde der Zweiphotonenquerschnitt mit der Fluoreszenzmethode bestimmt. Das Spektrum zeigt dementsprechend sehr wenig Struktur, da das Raster zur Auflösung scharfer Banden viel zu grob gewählt ist. Obwohl die Autoren keinerlei Information über den Polarisationsgrad haben, glauben sie drei Zustände in diesem Bereich feststellen zu können: $1B_{3g}$ (32.0 kK, $\delta = 0.45$ g.m.) $2B_{3g}$ (37.4 kK, $\delta = 3.00$ g.m.) und $2A_g$ (40.0 kK, $\delta = 8.00$ g.m.). Einziges Argument für diese Zuordnung ist die π -Elektronen-Rechnung von Pariser [148], die diese drei Zustände in der oben genannten Reihenfolge prognostiziert.

Das neu vermessene Spektrum (Abb. 40) zeigt, daß Zweifel an der oben genannten Zuordnung durchaus berechtigt sind. Zur Interpretation kann man das Spektrum zunächst in drei Bereiche einteilen.

a) Im Spektralbereich unterhalb 32 kK zeigen sich mehrere Banden niedriger Intensität, die offensichtlich einer Schwingungsstruktur angehören. Ein Vergleich mit dem UV-Spektrum (Abb. 41) zeigt, daß diese Banden fast deckungsgleich sind mit der Schwingungsstruktur des Einphotonenspektrums der L_a -Bande. Leider konnte der Bereich der O-O-Bande im Zweiphotonenspektrum nicht mehr untersucht werden. Da sich die Banden derartig stark ähneln, andererseits aber zu vibronischen A_g -Zuständen im Zweiphotonenspektrum gehören müssen ($\Omega = 0.70$), sollte die "promo-

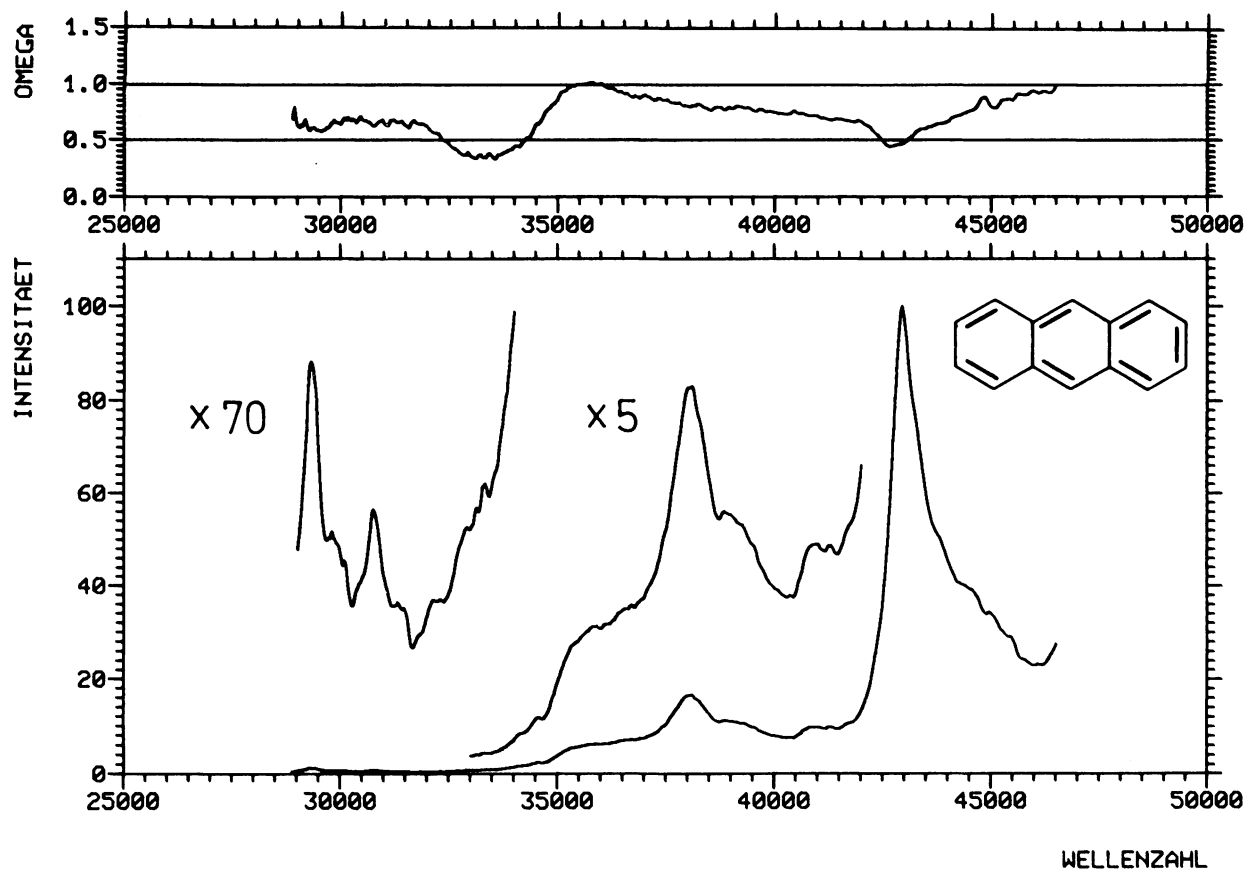


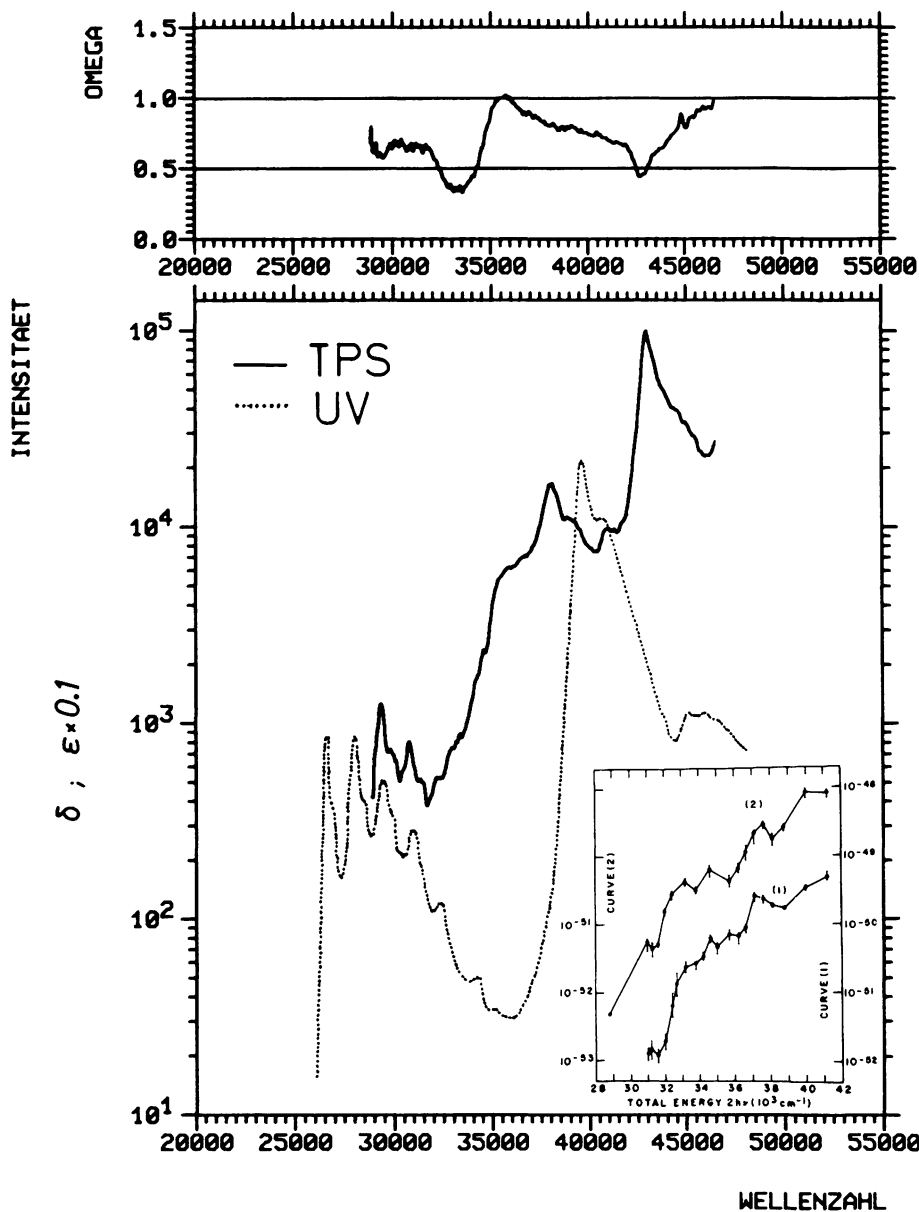
Abb. 40 ANTHRACEN ZWEIPHOTONEN-SPEKTRUM

ting mode" ziemlich kleine Wellenzahl haben.

b) Im Spektralbereich 33.0 kK - 40.0 kK findet man ein scharfes Maximum bei 38.0 kK, das von zwei Schultern bei 35.8 kK und 39.0 kK flankiert wird. Die langwellige Schulter ist deutlich abgesetzt und entspricht einem Maximum im Polarisationsgrad ($\Omega = 1.0$). Dies ist ein starkes Argument, dieser Schulter einen B_g -Zustand zuzuordnen. Das scharfe Maximum gehört dann zu einem A_g -Übergang ($\Omega = 0.80$). Ob auch der zweiten Schulter ein separater Übergang zugeordnet werden kann, läßt sich aus dem Polarisationsgrad nicht entscheiden. Dafür spricht aber die Breite der Bande, zumal wenn man mit den anderen intensiven Übergängen (siehe auch unten) vergleicht. Auffällig ist ein deutlich ausgeprägtes Minimum im Polarisationsgrad bei 33.5 kK, dem im Spektrum nur eine sehr schwache Schulter entspricht. Es scheint sich hier um einen verbotenen Übergang zu handeln, dessen A_g -Charakter ($\Omega \leq 0.35!$) durch Schwingungskopplung zu Stande kommt. Dies wirft erneut die Frage nach der Lokalisierung der L_p -Bande auf.

c) Im Bereich oberhalb 40 kK dominiert eine scharfe Bande bei 43.0 kK mit extrem hoher Intensität. Sie fällt mit einem Minimum des PG zusammen ($\Omega = 0.45$), gehört also eindeutig zu einem A_g -Übergang. Die Bande ist unsymmetrisch und zeigt bei ca. 44.5 kK eine Schulter. Der PG steigt hier wieder an, so daß möglicherweise ein Zustand mit B_g -Symmetrie als Ursache angenommen werden kann. Ebenfalls unsicher ist, ob ein angedeutetes kleines Maximum bei 41.0 kK einem separaten Elektronenzustand zugeordnet werden darf.

Experimentell sind damit eindeutig ein B_g -Zustand bei 35.8 kK sowie zwei A_g -Zustände bei 38.0 und 43.0 kK identifiziert. Hinweise auf weitere Zustände bestehen bei 33.5 kK, 39.0 kK, 41.0 kK und 44.5 kK.



Aus dem UV-Spektrum sind vier weitere Zustände bekannt. Davon sind L_a bei 26.7 kK und B_b bei 38.7 kK eindeutig identifiziert. Die beiden anderen bei 45.3 und 53.7 kK dürften auf Grund ihrer Intensität ($\epsilon = 11400$ bzw. 32000) zu symmetrierlaubten Übergängen gehören und sind in Richtung der kurzen Molekülachse polarisiert [276]. Aus $S_1 \rightarrow S_n$ Spektroskopie ist ein weiterer Übergang bei 50.0 kK bekannt, für den g-Symmetrie angenommen wird [284]. Für die Übergänge, deren Symmetrie experimentell nicht sicher ist, soll nun an Hand der Rechnungen eine Zuordnung versucht werden (Tab. 29 und Abb. 42).

In Übereinstimmung mit dem UV-Spektrum findet SDCI den L_a -Zustand als langwelligsten Übergang. Der nächste stark einphotonenerlaubte Übergang ist $A_g \rightarrow 2B_{2u}$, muß also der B_b -Bande zugeordnet werden. Zwischen diesen beiden Zuständen findet die Rechnung genau drei Zweiphotonenübergänge, die zu Zuständen der Symmetrie B_{3g} , A_g und wieder B_{3g} führen. Für die ersten beiden Zustände stimmt dies ausgezeichnet mit dem Experiment überein, so daß man geneigt ist, die Schulter bei 39.0 kK im Zweiphotonenspektrum dem $2B_{3g}$ -Zustand zuzuschreiben. Diese Zuordnung wird weiter gestützt durch den Vergleich der experimentellen Intensitätsverhältnisse (1 : 2.6 : 1.8) mit den theoretischen (1 : 1.9 : 1.5). Diese Zuordnung widerspricht derjenigen von Bergman und Jortner, deren experimentelles Intensitätsverhältnis (1 : 4.6 : 12.3) ebenfalls nicht reproduziert werden konnte.

Dicht auf den B_b -Zustand folgend findet SDCI einen A_g -Zustand mit erheblicher Zweiphotonenintensität, der zweifellos zur experimentellen Bande bei 43.0 kK gehört. Für die beiden Strukturen zu beiden Seiten dieser Bande (41.0 kK und 44.5 kK) kommt der Rechnung zufolge kein zweiphotonenerlaubter Übergang in Frage. Wahrscheinlich treten die beiden B_{ab} -Banden hier durch Schwingungskopplung in Erscheinung. Die Konizidenz mit den entsprechenden Strukturen im UV-Spektrum spricht ebenfalls für diese Deutung.

	Literatur		diese Arbeit			Zuordnung
	kK	Intensität	kK	δ_{rel}	Ω	Sym. Zustand
I	27.6	O-O Gas $\Sigma=8500$	(29.4)	1.3	0.75	$1B_{1u} = L_a$
	26.7	O-O Lös $f=0.1^b$				
II	29.0 ^{a,c,d}	PG	33.5 ??		0.35	$1B_{2u} = L_b$
III			35.8	6.3	1.00	$1B_{3g}$
IV			38.0	16.6	0.80	$2A_g$
V			39.0	11.1	0.80	$2B_{3g}$
VI	42.3 ^{e,f,h}	Max Gas $\Sigma=220000$				$2B_{2u} = B_b$
	39.7	$f=2.3^b$				
VII	42.0	? ^m	43.0	100.0	0.45	$3A_g$
VIII	46.8 ^e	Gas $\Sigma=11400$				$3B_{1u} = B_a$
	45.3 ^k	Lös $f=0.23^i$				
IX	50.0 ^l	$S_1 - S_n$				$4A_g$
X	55.7 ^e	Gas $\Sigma=32000$				$5B_{1u}$
	53.7 ^k	Lös $f=0.65^i$				

Tab. 28: Experimentelle Bandenlagen und Intensitäten für Anthracen. a: [290]; b: [268]; c: [291]; d: [285]; e: [292]; f: [293]; g: [228]; h: [272]; i: [275]; k: [276]; l: [284]; m: [294]

Sym.	SCI/M				SDCI/P					Exp.	
	kK	f	δ	Ω	kK	f	δ	Ω	%D		
$L_a = 1B_{1u}$	29.2	.2602			29.7	.1173			7.6	I	27.6
$L_b = 1B_{2u}$	28.9	.0187			30.5	.0014			6.1	II	29.0 ?
$1B_{3g}$	37.6		20.9236	1.50	38.6		1.1606	1.50	13.2	III	35.8
$2A_g$	40.3		37.7100	.28	40.0		2.2454	.90	43.0	IV	38.0
$2B_{3g}$	41.2		42.1651	1.50	41.7		1.7449	1.50	15.0	V	39.0
$2B_{1u}$	43.0	.0023			42.6	.0049			13.0		
$B_b = 2B_{2u}$	40.1	2.7892			45.3	2.2510			4.6	VI	42.3
$3A_g$	49.2		595.63	1.24	45.4		25.7725	.39	21.2	VII	43.0
$B_a = 3B_{1u}$	47.0	.3833			46.5	.1081			8.7	VIII	46.8
$3B_{2u}$	48.1	.0125			48.8	.0011			36.9		
$4A_g$	52.7		61.3151	.34	50.2		29.5027	1.03	61.2	IX	50.0
$4B_{1u}$	51.7	.1259			51.2	.0849			12.3		
<hr/>											
$5B_{1u}$	57.4	.9838			59.3	.7776			21.0	X	55.7

Tab. 29: Resultate der CNDO-CI Rechnungen für Anthracen. Die Geometrie wurde der Röntgenstrukturanalyse [289] entnommen. Unterhalb der gestrichelten Linie sind nicht mehr alle Zustände aufgeführt.

Interessant ist, daß als B_a -Bande nicht $2B_{1u}$, sondern $3B_{1u}$ berechnet wird. Lage und Intensität sprechen für die Zuordnung zur Bande bei 45.3 kK (VIII), die parallel zum L_a -Übergang polarisiert ist [276]. Für den $2B_{1u}$ wird eine so geringe Oszillatorenstärke berechnet, daß er neben der intensiven B_b -Bande nicht mehr beobachtbar sein sollte.

Der nächste Zustand mit theoretischer Oszillatorenstärke oberhalb 0.1 ist $5B_{1u}$ bei 59.3 kK. Dies paßt ausgezeichnet zur UV-Bande bei 55.7 kK, für die auch experimentell B_{1u} -Symmetrie bestimmt wurde [276]. Mit Hilfe der SDCI-Rechnung läßt sich auch der Zustand bei 50.0 kK aus dem $S_1 \rightarrow S_n$ -Spektrum [204] identifizieren. Danach handelt es sich um den $4A_g$ -Zustand. Sein hoher Anteil doppelt angeregter Konfigurationen (61.2%) weist ihn als "kollektive Anregung" aus.

Bleibt noch die Lokalisierung des L_b -Zustandes. Dieser ist bis heute noch nicht direkt beobachtet worden, so daß die überwiegende Zahl der Autoren darin übereinstimmen, ihn unter der L_a -Bande anzunehmen. Die Positionsangaben schwanken aber von ca. 26.5 kK [276] bis ca 29.0 kK [285, 286], je nachdem, ob der Polarisationsgrad [285], der Lineardichroismus [287], oder der Zirkulardichroismus [288] gemessen wurde. Im Zweiphotonenspektrum deutet ein Minimum des PG bei 33.5 kK auf das Vorhandensein dieses Zustandes. Die starke kurzwellige Verschiebung wie auch der A_g -Charakter wären dann einer Schwingungskopplung zuzuschreiben.

Die experimentellen Banden lassen sich somit sämtlich den SDCI-Resultaten zuordnen, ohne daß eine Vertauschung von Banden angenommen werden muß. Umgekehrt wird kein Übergang im Bereich $L_a - B_a$ berechnet, der in den Spektren nicht beobachtet wird, mit Ausnahme des nahezu verbotenen $2B_{1u}$. Die berechneten Intensitäten sind sowohl mit dem UV-Spektrum wie mit dem Zweiphotonenspektrum in ausgezeichneter Übereinstimmung.

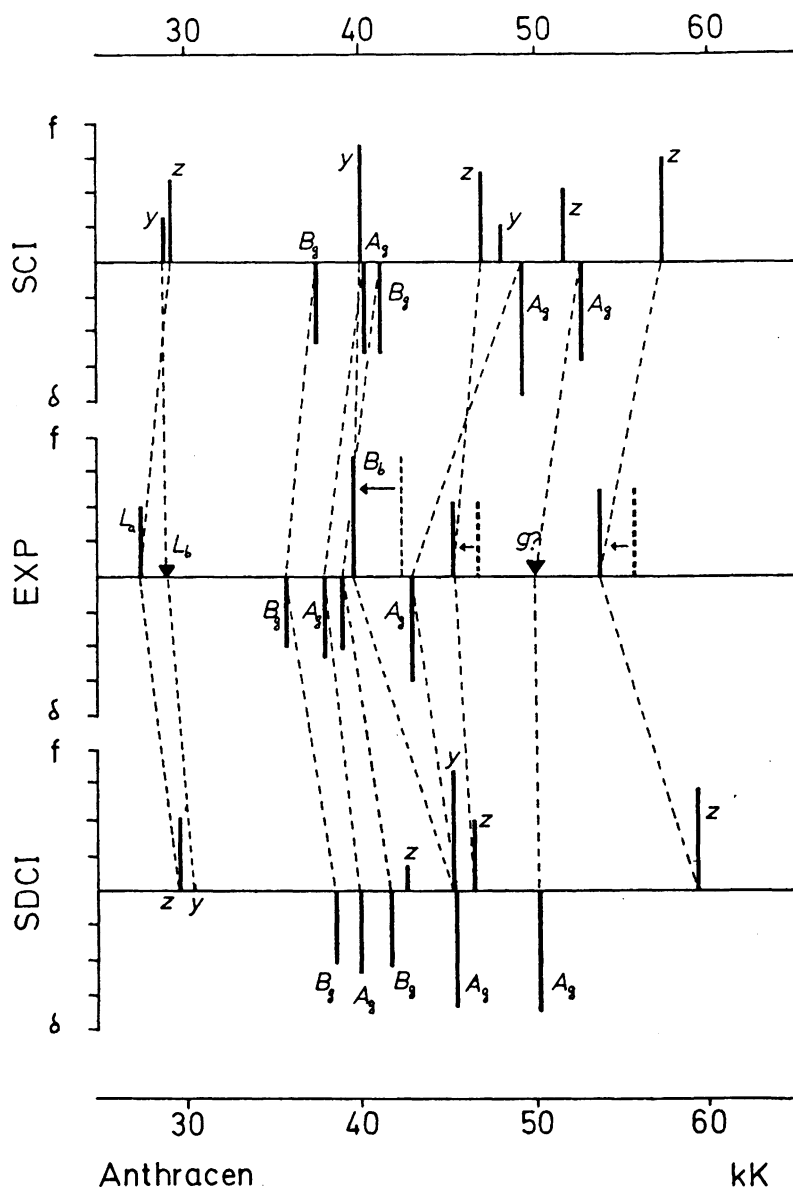


Abb. 42

Soll das experimentelle Material dagegen mit Hilfe der SCI-Rechnung gedeutet werden, muß man 4 Bandenvertauschungen vornehmen, um eine mit dem Experiment nicht in Widerspruch stehende Zuordnung zu erhalten. Die dann resultierende Zuordnung der Banden I-X ist aber die gleiche wie oben. Hauptfehler der SCI-Rechnung ist eine kurzwellige Verschiebung aller Zweiphotonenübergänge, die für den $3A_g$ besonders stark ist. Dies bestätigt wieder die anfänglich aufgestellte Hypothese, daß sich SCI und SDCI-Resultate im wesentlichen in ihrer Voraussage der Zweiphotonenspektren unterscheiden sollten. Das experimentelle Material gibt auch in diesem Falle dem SDCI-Verfahren den Vorzug.

9.8. Phenanthren

Im Phenanthren besitzt das planare $14-\pi$ -Elektronen-Perimeter C_{2v} Symmetrie. Die zweizählige Achse fällt mit der kurzen Molekülachse zusammen. Da diese Achse den Perimeter nicht durch Zentren, sondern durch Bindungen schneidet, tauschen die Indizes a und b der Platt'schen Nomenclatur der Perimeterzustände im Vergleich zu den Polyacenen um: L_a und B_a sind in Richtung der langen Achse polarisiert, L_b und B_b in Richtung der kurzen. Phenanthren besitzt kein Symmetriezentrum. Sämtliche Perimeterzustände gehören zu den Darstellungen A_1 oder B_2 (vergl. Tab. 15) und sind sowohl für Einphotonen- wie auch für Zweiphotonen-Anregung erlaubt.

Bereits 1974 wurde von Drucker und McClain [295] ein Zweiphotonenspektrum des Phenanthrens publiziert. Dieses Spektrum besitzt nur sehr geringe Auflösung (41 Messpunkte im Intervall 27-45 kK). Schon im Falle des Naphthalins hat sich gezeigt, daß diese Auflösung völlig unzureichend ist. Außerdem können bei so wenigen Meßpunkten starke systematische Fehler auftreten. Im Überlappungsbereich zweier Farbstoffe liegt meist nur ein einziger Meßpunkt, so daß eine eventuell auftretende Verzerrung gar nicht bemerkt

werden kann. Welche Folgen ein solcher Fehler haben kann, wurde im vorangegangenen Kapitel (8.5.2) demonstriert.

Es verwundert somit nicht, wenn unser Spektrum fast in allen Punkten dem Spektrum von Drucker und McClain widerspricht. (Beide Spektren sind in Abb. 44 gegenübergestellt.) Es scheint darum gerechtfertigt, dieses Spektrum bei der Zusammenstellung der experimentellen Bandenlagen zunächst nicht zu berücksichtigen, zumal auch die von den Autoren angegebene Interpretation im Widerspruch zum UV-Spektrum und zu den Rechnungen steht. (Diese Beobachtung war einer der Hauptgründe, das Zweiphotonenspektrum von Phenanthren neu zu messen.)

Das neue Spektrum ist in Abb. 43 wiedergegeben. Zur Interpretation wird es in drei Bereiche eingeteilt:

a) Unterhalb 35000 cm^{-1} wird das Spektrum durch Schwingungskopplung dominiert. Die intensivste Schwingungsbande liegt bei 30.3 kK und fällt mit dem Maximum der L_b -Bande im UV-Spektrum zusammen, die dort ebenfalls eine ausgeprägte Schwingungsstruktur zeigt (vergl. Abb. 44).

Auch bei Phenanthren war der O-O-Übergang der L_b -Bande einer Messung nicht mehr zugänglich. Bei 34.1 kK erscheint eine schwache Bande von der Intensität eines schwingungsgekoppelten Übergangs, die offensichtlich nicht mehr zur L_b -Bande gehört. Ihr entspricht ein Minimum im Polarisationsgrad ($\Omega = 0.75$). Diese Struktur koinzidiert mit einer ebenso scharfen, aber wesentlich intensiveren Bande des UV-Spektrums, die allgemein dem L_a -Übergang zugeordnet wird [296]. Der Zweiphotonen-Polarisationsgrad ist nur erklärbar, wenn man die Bande für einen schwingungsinduzierten falschen Ursprung mit vibronischer A_1 -Symmetrie hält. Damit steht in guter Übereinstimmung, daß für den direkten Zweiphotonenübergang in allen Rechnungen ein fast verschwindender Querschnitt vorausgesagt wird.

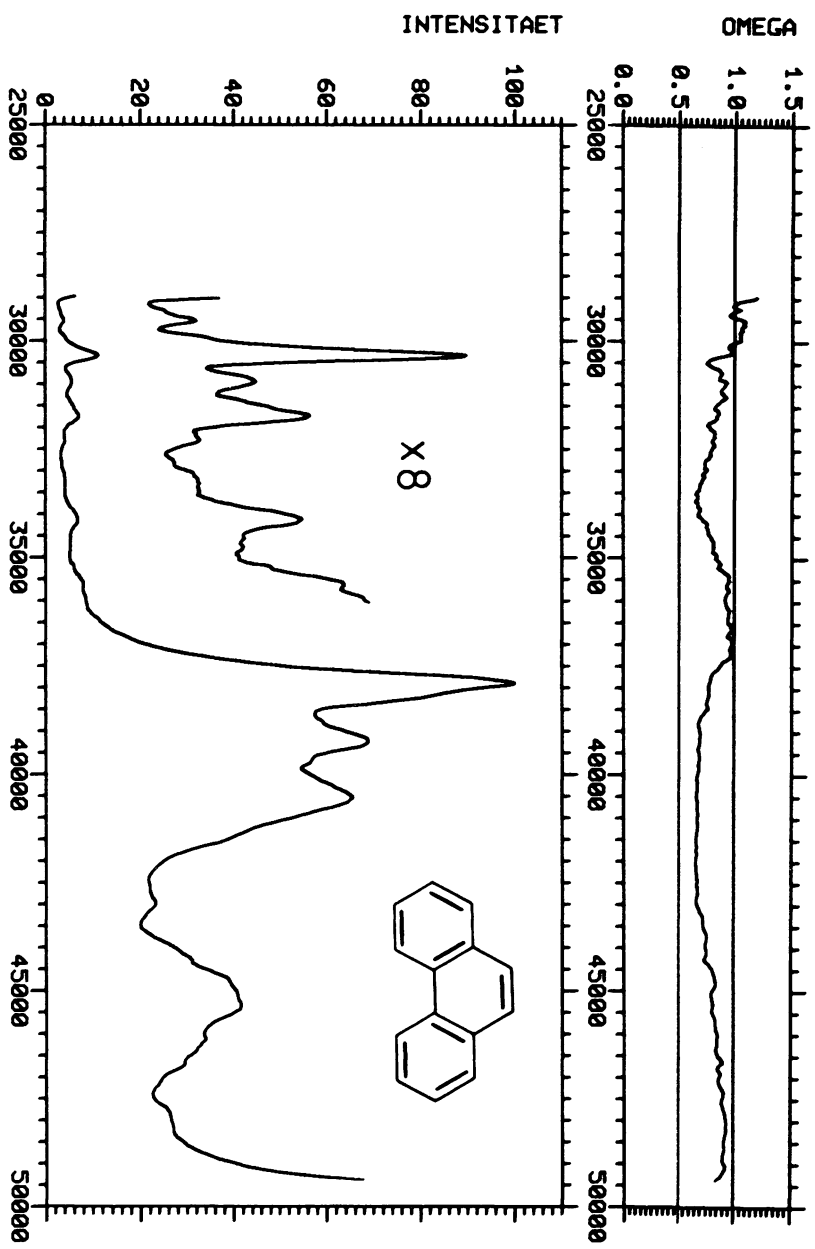


Abb. 43 PHENANTHREN ZWEIPHOTONEN-SPEKTRUM

b) Im mittleren Bereich des Spektrums beobachtet man drei intensive Maxima bei 37.9 kK, 39.2 kK und 40.5 kK. Über den gesamten Bereich zeigt Ω A_1 -Symmetrie an. Ob die beiden kleineren Maxima separaten Elektronenübergängen zugeordnet werden dürfen, läßt sich an Hand des experimentellen Materials allein nicht entscheiden. Die Bandenbreite macht es zumindest wahrscheinlich.

Auf der niederenergetischen Seite dieses Bandensystems fällt bei 35.8 kK eine schwache Schulter auf. Trotz der niedrigen Intensität etwa von der Stärke eines schwingungsinduzierten Übergangs zeigt der Polarisationsgrad ein deutliches Maximum ($\Omega = 1.0$). Dies ist ein starker Hinweis auf einen Übergang von B_2 -Symmetrie, vor allem wenn man die Erniedrigung des Polarisationsgrades durch die langwelligen Ausläufer der intensiven A_1 -Bande berücksichtigt.

c) Oberhalb 44 kK steigt das Zweiphotonenspektrum noch einmal zu einem breiten Maximum mittlerer Intensität mit Zentrum bei ca 45.2 kK an. Auch für diesen Übergang indiziert der Polarisationsgrad A_1 -Symmetrie.

Von den im UV-Spektrum sichtbaren Übergängen wurden die beiden L-Banden schon erwähnt. Weitere Übergänge finden sich bei 39.9 kK, 45.4 kK, 47.3 kK und 53.2 kK [296, 272]. Von diesen ist der erste auch der intensivste ($\epsilon = 67000$) und wird auf Grund von PG-Messungen dem B_a -Übergang zugeordnet. [296]. Der B_b -Übergang läßt sich indirekt mit Hilfe des PG-Spektrums bei ca 38.3 kK lokalisieren. Über die Symmetrie der übrigen Banden existieren keine gesicherten Aussagen.

Neuerdings wurde in $S_1 \rightarrow S_n$ Spektroskopie ein Zustand bei 48.7 beobachtet, der zwar dicht bei einer UV-Bande (nämlich 47.3 kK) liegt, mit dieser aber nicht notwendig identisch ist [297].

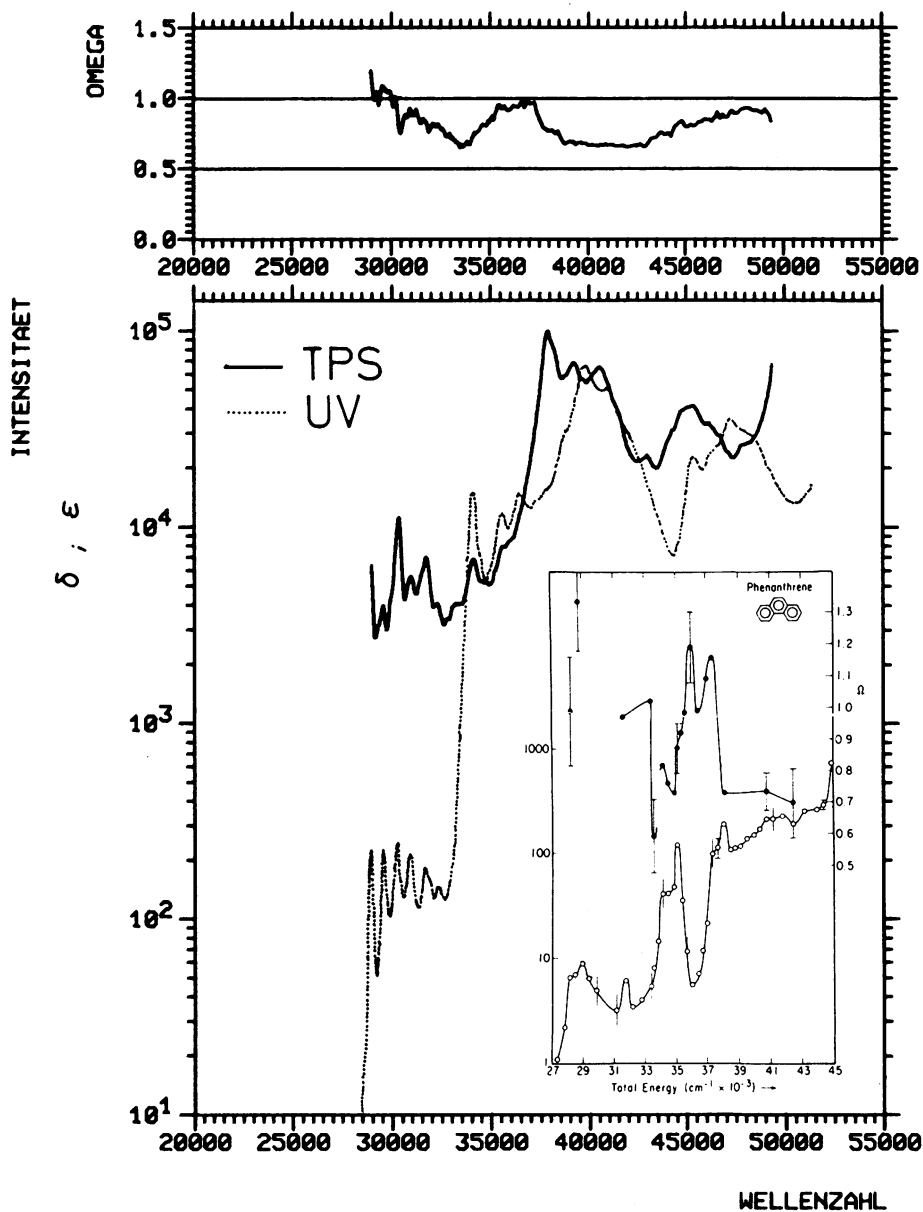


Abb. 44 PHENANTHREN ZWEIFOTONEN-SPEKTRUM
Literaturspektrum aus [295]

Vergleichen wir nun die in Tab. 30 gesammelten experimentellen Daten mit den Rechenergebnissen aus Tab. 31. Die Zuordnung der Übergänge L_a , L_b und B_a ist bereits aus experimentellen Daten gesichert und gelingt mit SDCI problemlos. Die intensivste Zweiphotonenbande liegt hinreichend genau bei der gleichen Energie, an der aus dem Einphotonen-PG-Spektrum der B_b -Übergang lokalisiert wurde. Da für diesen Übergang ($1A_1 \rightarrow 3A_1$) sehr hohe δ -Werte berechnet werden, dürfte an dieser Zuordnung nicht mehr zu zweifeln sein. Das Zweiphotonenspektrum begünstigt also die Übergänge L_b und B_b und macht letzteren zum ersten Mal direkt sichtbar. Obwohl nicht streng gültig, scheint doch noch so etwas wie eine alternative Auswahlregel für Ein- und Zweiphotonenspektrum durchzuschlagen.

Beide Rechnungen finden die B_a -Bande erst als dritten B_2 -Zustand. Der $2B_2$ Übergang wird zwischen den L und B-Banden berechnet. Damit liegt es nahe, ihn für die B_2 -Struktur im Zweiphotonenspektrum bei 35.8 kK verantwortlich zu machen. Dieser Zustand wird damit unseres Wissens zum ersten Mal beobachtet. Aus dem Einphotonen-PG ist zwar eine Struktur bei 34.85 kK bekannt, doch liegt diese energetisch niedriger und wird auf Grund ihrer A_1 -Symmetrie als Schwingungsstruktur der L_a -Bande angesehen [285, 296].

Für die übrigen Zustände läßt sich mittels der SDCI-Rechnung eine 1:1 Zuordnung vornehmen, ohne daß man eine Vertauschung vornehmen muß. Danach sind für die beiden Maxima im Zweiphotonenspektrum bei 39.2 kK und 40.5 kK der B_a - und der $4A_1$ -Zustand verantwortlich. Der berechneten Intensität zufolge sollte der B_a -Zustand aber höchstens durch Schwingungskopplung zur Intensität beitragen.

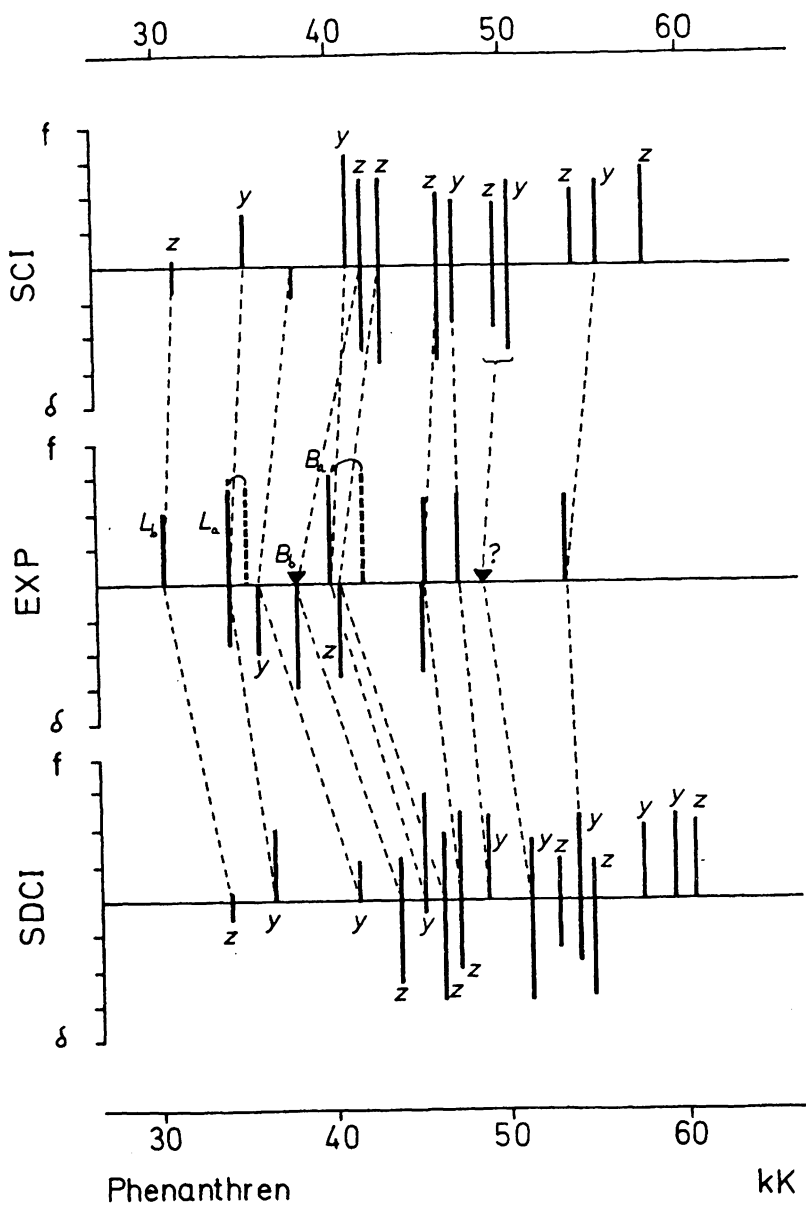
Der $5A_1$ -Zustand tritt dann im Zweiphotonen- und Einphotonenspektrum bei 45.2 kK auf. Für die drei nächsten Übergänge bei 47.3 kK, 48.7 kK und 53.2 kK werden drei Zustände von B_2 -Symmetrie gefunden. Für alle Übergänge stehen die berech-

	Literatur			diese Arbeit			Zuordnung	
	kK		Intensität	kK	δ	rel Ω	Sym.	Zustand
I	28.9	O-O	$\Sigma = 250$					$2A_1 = L_b$
	30.5 ^a	Max Gas	$f=0.1^b$	30.4	10.6	0.80		
	30.3	Max Lös						
II	35.2 ^a	O-O Gas	$\Sigma=14800$					$1B_2 = L_a$
	34.2	O-O Lös	$f=0.5^b$	34.1	6.5	0.75		
III	34.85	PG ^{c,f} ??		35.8	7.5	0.95		$2B_2$
IV	38.3	PG ^c		37.9	100.0	0.75		$3A_1 = B_b$
V	41.9 ^e	Gas	$\Sigma=67000$					$3B_2 = B_a$
	39.9 ^c	Lös	$f=1.3^b$					
VI				39.2	66.0	0.70		$4A_1$
VII	45.4 ^c		$\Sigma=23000$	45.2	39.0	0.80		$5A_1$
VIII	47.3 ^c		$\Sigma=35000$					$4B_2$
IX	48.7 ^d	$S_1 - S_n$						$5B_2$
X	53.2 ^e		$\Sigma=31000$					$6B_2$

Tab. 30: Experimentelle Bandenlagen und Intensitäten für Phenanthren.
a: [298]; b: [268]; c: [296]; d: [272]; e: [297]; f: [285]

Sym.	SCI/M				SDCI/P					Exp.	
	kK	f	δ	Ω	kK	f	δ	Ω	$\%D$		
$L_b = 2A_1$	31.2	.0016	.6913	1.45	34.1	.0002	.2435	1.07	5.7	I	30.5
$L_a = 1B_2$	35.3	.2965	.0003	1.50	36.5	.0972	.0010	1.50	3.5	II	35.2
$2B_2$	38.0	.0008	.8003	1.50	41.4	.0135	.0093	1.50	4.4	III	35.8
$B_b = 3A_1$	42.0	.2923	19.4885	.63	43.7	.0157	2.5590	.52	9.2	IV	37.9
$B_a = 3B_2$	41.2	1.6424	.0075	1.50	45.1	1.0533	.0229	1.50	4.4	V	41.9
$4A_1$	43.1	.4137	61.4889	.63	46.2	.0858	8.3684	.62	15.8	VI	39.2
$5A_1$	46.3	.1372	54.5757	.54	47.2	.2973	.9747	.61	7.8	VII	45.4
$4B_2$	47.2	.0748	4.0769	1.50	48.8	.2663	.0073	1.50	9.7	VIII	47.3
$5B_2$	50.4	.2700	18.3502	1.50	51.2	.0492	7.8382	1.50	25.5	IX	48.7
$6A_1$	49.6	.0652	6.4662	.75	52.8	.0192	.2623	.29	15.6		
$6B_2$	55.4	.2303	/	1.50	53.9	.2292	.6339	1.50	16.1	X	53.2
$7A_1$	54.0	.1423	97.05	1.22	54.7	.0145	8.7376	1.14	26.0		

Tab. 31: Resultate der CNDO-CI Rechnungen für Phenanthren. Die Geometrie wurde der Röntgen- und Neutronenbeugungsanalyse [299] entnommen.



Phenanthren

kK

Abb. 45

neten Oszillatorenstärken in guter Übereinstimmung mit den beobachteten Extinktionskoeffizienten. Auch die δ -Werte geben die gefundenen Abstufungen recht gut wieder.

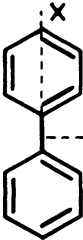


Versucht man mittels der theoretischen Intensitäten und Energien der SCI-Rechnung eine Analyse der experimentellen Daten, so kommt man für die ersten 8 Zustände zum selben Resultat, doch muß man eine Vertauschung von B_b und B_a -Bande annehmen. Für die letzten beiden Übergänge bietet SCI je einen A_1 - und einen B_2 -Zustand als Alternative an.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß in diesem Beispiel das SDCI-Verfahren dem SCI-Verfahren nicht mehr deutlich überlegen ist. Damit geht die Feststellung parallel, daß von den niedrig liegenden Zuständen keiner einen deutlichen Korrelationseffekt zeigt. Fast immer bleibt der Anteil doppelt angeregter Konfigurationen unter 10 %.

9.9. Biphenyl

Im Biphenyl sind zwei Benzolkerne über eine Einfachbindung miteinander verbunden. Diese "Einfachbindung" ist verhältnismäßig kurz (1.48 Å [300]), ein Indiz dafür, daß beide Molekühlhälften in konjugativer Wechselwirkung stehen. Diese Kopplung und die zusätzlich auftretenden "Charge-resonance"-Konfigurationen haben starken Einfluß auf die angeregten Zustände, die sich deutlich von denen des "Monomeren" Benzol unterscheiden. Eine Folge dieser Umstrukturierung ist die im Gegensatz zu Benzol auch für kurzweilige Anregung hohe Quantenausbeute der Fluoreszenz [301]. Dies erlaubte die Messung des Zweiphotonenspektrums bis über 50.0 kK.

Im Kristall ist Biphenyl planar [300]. In dieser Konformation besitzt es die Symmetrie D_{2h} , und die $\pi \rightarrow \pi^*$ Anregungen haben die gleichen Darstellungen und Auswahlregeln wie in Naphthalin und Anthracen. In Lösung sind

 <p>D_{2h}</p>	<table><tr><th>A_g</th><th>B_{1u}</th><th>B_{2u}</th><th>B_{3g}</th></tr><tr><td>-</td><td>z</td><td>x</td><td>-</td></tr><tr><td>x^2</td><td>-</td><td>-</td><td>xz</td></tr><tr><td></td><td></td><td></td><td>3/2</td></tr></table>	A_g	B_{1u}	B_{2u}	B_{3g}	-	z	x	-	x^2	-	-	xz				3/2	<p>f δ Ω</p>
A_g	B_{1u}	B_{2u}	B_{3g}															
-	z	x	-															
x^2	-	-	xz															
			3/2															
 <p>D_2</p>	<table><tr><th>A</th><th>B_1</th><th>B_2</th><th>B_3</th></tr><tr><td>-</td><td>z</td><td>x</td><td>y</td></tr><tr><td>x^2</td><td>xy</td><td>yz</td><td>xz</td></tr><tr><td></td><td>3/2</td><td>3/2</td><td>3/2</td></tr></table>	A	B_1	B_2	B_3	-	z	x	y	x^2	xy	yz	xz		3/2	3/2	3/2	<p>f δ Ω</p>
A	B_1	B_2	B_3															
-	z	x	y															
x^2	xy	yz	xz															
	3/2	3/2	3/2															
 <p>C_{2v}</p>	<table><tr><th>A_1</th><th>B_2</th></tr><tr><td>z</td><td>x</td></tr><tr><td>x^2</td><td>xz</td></tr><tr><td></td><td>3/2</td></tr></table>	A_1	B_2	z	x	x^2	xz		3/2	<p>f δ Ω</p>								
A_1	B_2																	
z	x																	
x^2	xz																	
	3/2																	

Tab. 32: Irreduzible Darstellungen der $\pi\pi^*$ Zustände in Biphenyl und Fluoren. Die nach den selben irreduziblen Darstellungen transformierenden Koordinaten bzw. Koordinatenprodukte bestimmen die Auswahlregeln für Einphotonen und Zweiphotonen-Anregung sowie den Polarisationsgrad.

beide Molekülhälften höchstwahrscheinlich um die Einfachbindung gegeneinander verdreht. Der Drehwinkel wird aus verschiedenen Beobachtungen [302] zu etwa 30° abgeschätzt. Die Punktgruppe ist in diesem Fall D_2 . Wie die Darstellungen der Zustände beim Übergang von der planaren in die verdrehte Form übergehen, und welche Konsequenzen dies für die Auswahlregeln hat, sieht man an Tab. 32. Danach kommt es zu keiner Vermischung der Zustände zu verschiedenen Darstellungen. Durch die Aufhebung des Symmetrie-zentrums sind in der verdrehten Form alle Übergänge in Zweiphotonenanregung erlaubt. Für die B-Zustände gilt dabei die Restriktion $\Omega = 3/2$.

Schon bei oberflächlicher Betrachtung des Zweiphotonenspektrums (Abb. 46) kann man drei erlaubte Übergänge erkennen. Die Absorption beginnt bei 33.6 kK deutlich langwelliger als das UV-Spektrum und hat ein erstes Maximum bei 35.5 kK. Der Polarisationsgrad ($\Omega = 1.50$) zeigt eindeutig B-Symmetrie an. Am zweiten Absorptionsmaximum bei 38.0 kK beträgt der Wert des PG nur noch 0.80. Diese Bande gehört also zu einem totalsymmetrischen Zustand. Nach diesem Maximum fällt die Intensität über eine Schulter bei 40.2 kK wieder tief ab, um oberhalb von 43 kK erneut steil anzusteigen.

Diese Absorptionsbande ist ziemlich breit mit Schwerpunkt bei ca 48.0 kK und zeigt nur wenig Struktur (kleine Maxima bei 46.6, 47.3 und 48.7 kK). Der PG bleibt im ganzen Bereich fast konstant bei $\Omega = 0.75$. Auch diese Bande gehört also zu einem A-Zustand. In diesem Zusammenhang muß ein schon früher publiziertes Zweiphotonenspektrum des Biphenyls von Drucker und McClain [184] erwähnt werden. Bezüglich der Auflösung und systematischen Fehlerquellen gilt auch in diesem Falle das schon beim Phenanthren Gesagte. Immerhin kommen die Autoren auf Grund von Polarisationsmessungen ebenfalls zur Zustandsreihenfolge $B_g < A_g < A_g$. Bandenform und Lage der Maxima sind aber deutlich durch die geringe Zahl der Meßpunkte verfälscht.

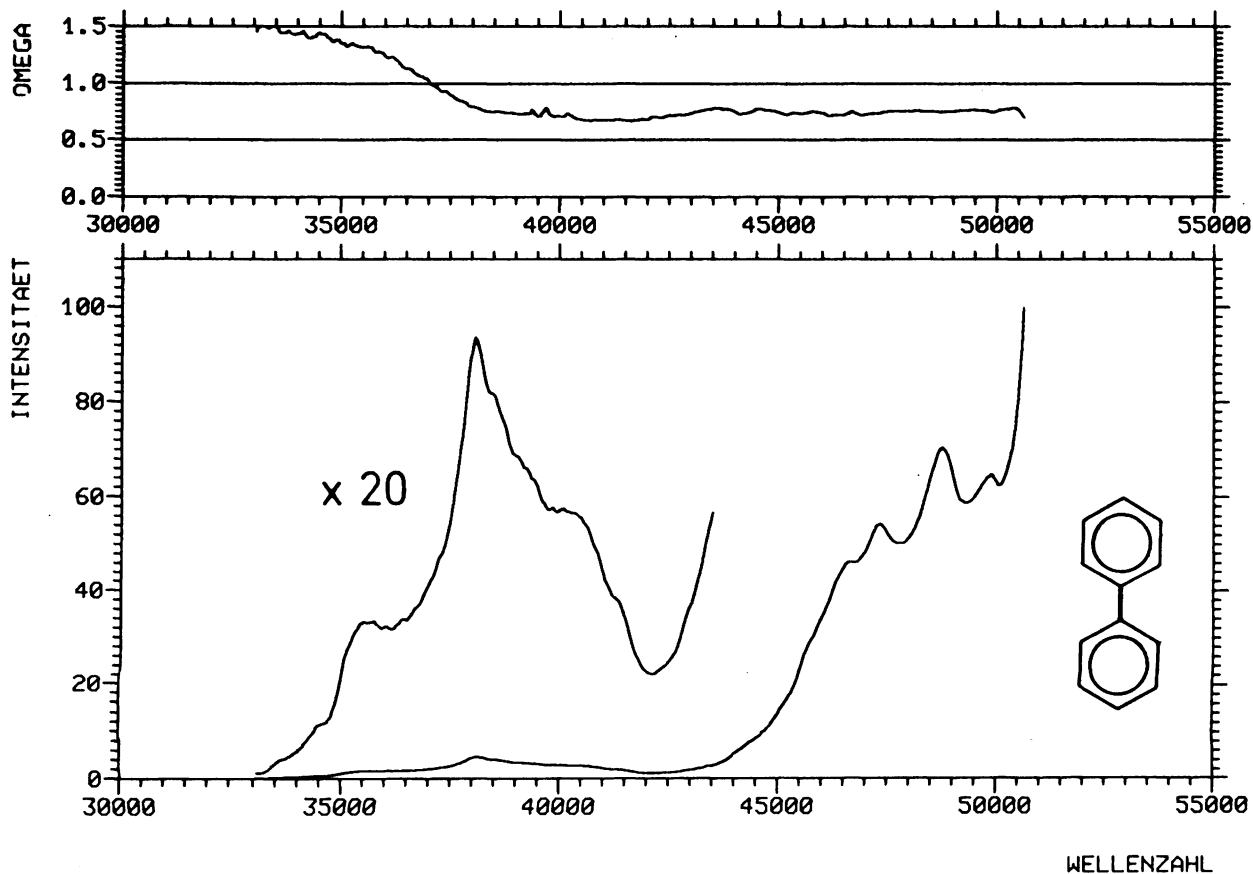
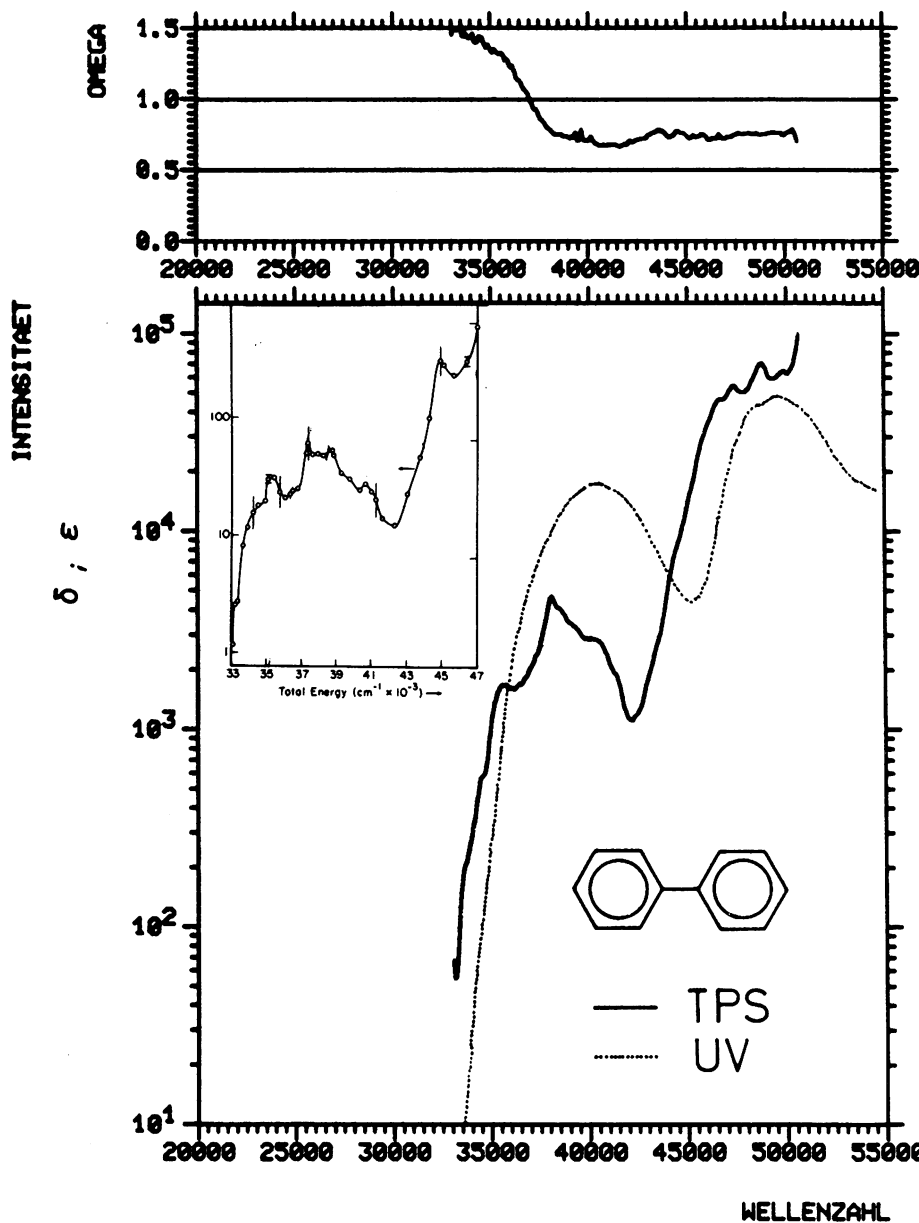


Abb. 46 BIPHENYL ZWEIFOTONEN-SPEKTRUM

Das Einphotonenspektrum (Abb. 47, gestrichelt) zeigt nur zwei breite Banden mit Maxima bei 40.5 kK ($\epsilon = 17000$) und 49.8 kK ($\epsilon = 46500$). Beide Übergänge sind der gefundenen Intensität zufolge stark erlaubt. Von der ersten Bande nimmt man allgemein an [302], daß sie in Richtung der langen Molekülachse polarisiert ist, demnach also B_{2u} (B_2)-Symmetrie besitzt. Die Polarisation der zweiten Bande ist nicht bekannt. Aus einer Struktur im Einphotonen-PG-Spektrum [302] wird bei 48.5 kK ein B_{3g} (B_3)-Zustand angenommen. Zu einer ähnlichen Vermutung führte auch eine Analyse des Anregungsspektrums [303]. Da ein solcher Zustand in der planaren Konformation des Moleküls für Einphotonenanregung verboten ist, kann aber für die Hauptintensität der 50 kK-Bande nur ein B_{1u} (B_1) oder B_{2u} (B_2)-Zustand die Ursache sein.

Die Interpretation der experimentellen Daten (Zusammengestellt in Tab. 33) gelingt wieder in der gewohnten Weise durch Gegenüberstellung der CNDO-CI-Resultate. Die Rechnungen wurden für die planare und eine um 30° verdrehte Konformation durchgeführt (Tab. 34 und Tab. 35). Energetisch hat die Verdrillung nur eine Verschiebung der Zustände 2A und 3A zu niedrigeren Energien zur Folge. Auch das theoretische Intensitätsmuster wird wenig verändert. Alle Übergänge, die in der planaren Form aus Symmetriegründen für Einphotonen- oder Zweiphotonen-Anregung verboten sind, werden in der verdrillten Form mit vernachlässigbaren Intensitäten berechnet. De facto bleiben also die Auswahlregeln der planaren Form auch in der verdrillten erhalten.

Die graphische Gegenüberstellung der experimentellen Bandenlagen und der theoretischen SDCI-Resultate für die verdrillte Form in Abb. 48 gibt eine befriedigende Zuordnung aller im Einphotonen- und Zweiphotonenspektrum beobachteten Banden: Der Übergang bei 35.5 kK im Zweiphotonenspektrum ist zweiphotonenenerlaubt und hat B-Symmetrie. Von den vier niedrigsten berechneten Übergängen erfüllt nur der $1B_3$ ($1B_{3g}$)-Zustand diese Bedingung.



Auch der nächste Übergang wird im Zweiphotonenspektrum gefunden und hat eindeutig A_g -Symmetrie. Dies trifft auch für den nächsten zweiphotonenerlaubten Übergang der Rechnung zu. Überdies steht das berechnete Intensitätsverhältnis beider Übergänge (1:3) in guter Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen (1:2.5). Die Zuordnung der langwelligen UV-Bande ist ebenfalls eindeutig. Einziger niedrig liegender Zustand mit hinreichender theoretischer Oszillatorenstärke ist der $1B_2$ ($1B_{2u}$). Der nächste intensive Übergang wird erst 10000 cm^{-1} höher in der Energie berechnet, ist ebenfalls von B_2 -Symmetrie und paßt ausgezeichnet zur zweiten UV-Bande bei 50 kK. Der kurz vor dieser Bande liegende sehr intensive Zweiphotonenübergang gehört schließlich zum $3A$ -Zustand. Bezüglich energetischer Lage, Symmetrie und Intensität ist dies die einzig sinnvolle Zuordnung.

Im berechneten Spektrum bleiben dann zwei Zustände übrig, die noch nicht zugeordnet sind, nämlich $1B_1$ und $2B_3$. Die theoretischen Werte für f und δ sind in beiden Fällen so klein, daß beide Übergänge neben den intensiven Banden kaum beobachtbar sein dürften. Dies könnte für den $1B_1$ als langwelligsten Übergang sprechen, aber auch der bereits lokalisierte $1B_3$ -Zustand könnte dieses Verhalten erklären. Der Vergleich von Abklingdauer und Oszillatorenstärke zeigt, daß der niedrigste Übergang verboten ist [304].

Der $1B_1$ -Zustand wird in der verdrillten Geometrie als niedrigster Zustand berechnet und könnte im Prinzip noch vor dem $1B_3$ liegen. Die schwache Struktur im Zweiphotonenspektrum bei 33.6 kK ließe sich damit vereinbaren, da auch hier der Polarisationsgrad eindeutig B-Symmetrie anzeigt. Für die O-O-Bande des erlaubten B_3 -Übergangs ist die gefundene Intensität auf jeden Fall ungewöhnlich niedrig. Dieser Zuordnung widerspricht aber die Analyse des hochaufgelösten Matrix-Schwingungsspektrums [305], die für den ersten angeregten Zustand B_{3g} -Symmetrie findet.

	Literatur		diese Arbeit				Zuordnung
	kK	Intensität	kK	δ	rel	Ω	Sym.
I			33.6	0-0	0.3	1.50	$1B_{1u} ?$
II			35.5	Max	2.3	1.30	$1B_{3g}$
III			38.0		6.7	0.80	$2A_g$
IV	40.5 ^c	Max	40.2		4.1	0.70	$1B_{2u}$
V		$\Sigma=17000$	46.6		65.2	0.75	$3A_g$
			47.3		77.3	0.75	
			48.7	Max	100.0	0.75	
VI	48.0 ^{a,b}	PG					$2B_{3g} ?$
VII	49.8 ^c	$\Sigma=46500$	49.9		92.0	0.75	$2B_{2u}$

Tab. 33: Experimentelle Bandenlagen und Intensitäten für Biphenyl.

a: [302]; b: [303]; c: [277]

Sym.	SCI/M				SDCI/P					Exp.
	kK	f	δ	Ω	kK	f	δ	Ω	%D	
1B _{3g}	37.0		2.2124	1.50	39.7		.2930	1.50	5.0	II 35.5
1B _{1u}	37.3	.0022			39.9	.0047			4.4	I 33.6 ?
1B _{2u}	38.8	.8328			40.4	.3898			0.9	IV 40.5
2A _g	48.6		69.902	.78	46.5		2.0854	.85	1.9	III 38.0
2B _{3g}	48.5		.0169	1.50	51.5		.0102	1.50	5.6	VI 48.0 ?
2B _{2u}	51.5	1.1434			52.4	1.2794			1.6	VII 49.8
3A _g	52.7		290.015	.75	53.0		39.8475	.81	31.2	V 48.7
2B _{1u}	51.5	.9772			55.7	.7738			8.2	

Tab. 34: Resultate der CNDO-CI Rechnungen für Biphenyl. Die Geometrie wurde der Röntgenstrukturanalyse entnommen [300] .

Sym.	SCI/M				SDCI/P					Exp.
	kK	f	δ	Ω	kK	f	δ	Ω	%D	
(1B _{1u}) 1B ₁	37.5	.0028	.1811	1.50	39.8	.0025	.0809	1.50	1.3	I 33.6 ?
(1B _{3g}) 1B ₃	37.6	.0002	1.4761	1.50	39.9	.0003	.3010	1.50	1.5	II 35.5
(1B _{2u}) 1B ₂	40.1	.7779	.0008	1.50	40.4	.3119	.0005	1.50	0.3	IV 40.5
(2A _g) 2A	48.5		60.7459	.78	45.1		.8894	.94	0.9	III 38.0
(2B _{2u}) 2B ₂	51.7	1.0734	.0145	1.50	51.6	1.3501	.0170	1.50	0.5	VII 49.8
(2B _{3g}) 2B ₃	49.1	.0408	.0055	1.50	51.7	.0812	—	—	3.7	VI 48.0 ?
(3A _g) 3A	49.7		43.8057	.72	51.8		32.8871	.89	24.8	V 48.7
(2B _{1u}) 2B ₁	51.1	.6977	.1131	1.50	55.2	.7918	.0187	1.50	6.1	
(3B _{3g}) 3B ₃	49.9	.0447	.1418	1.50	56.1	.0010	.0230	1.50	0.3	

Tab. 35: Resultate der CNDO-CI Rechnungen für Biphenyl in einer um 30° verdrehten Geometrie. Bindungslängen und Bindungswinkel wurden der Röntgenstrukturanalyse [300] entnommen. Die Symmetriearangaben in Klammern bezeichnen die entsprechenden Zustände der planaren Form.

In Duren-Matrix ist aber Biphenyl höchstwahrscheinlich wieder planar, so daß die Zustände $1B_1$ und $1B_3$ gegenüber der verdrehten Geometrie möglicherweise vertauschen. Dies wird jedenfalls von den CNDO-SDCI-Rechnungen nahe gelegt. Ist dagegen auch in Lösung der $1B_3$ -Zustand der niedrigste angeregte Zustand, dann könnte man in der schwachen Vorbande des Zweiphotonenspektrums eine "hot-band" vermuten. Solange dies nicht durch Tieftemperaturmessungen ausgeschlossen werden kann, bleibt die Zuordnung des $1B_1$ -Zustandes unsicher.

Auch für den $2B_3$ -Zustand kann man einen Zuordnungsvorschlag machen, wenn man sich erinnert, daß bei etwa 48.0 kK aus indirekten Messungen ein Zustand dieser Symmetrie vermutet wird. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß der bereits in dieser Gegend lokalisierte 3A-Zustand für diese Beobachtungen verantwortlich ist.

Auf der Basis der SCI/M-Rechnung ist die Deutung der Spektren nicht so reibungslos durchzuführen. Die Zustände $1B_3$ und $1B_2$ lassen sich zwar leicht zuordnen, doch gibt es zunächst keine Erklärung für den A-Übergang bei 38.0 kK. Die beiden Übergänge zu 2A und 3A werden in der Rechnung dicht zusammengeschoben und nahe bei den Übergängen zu $2B_1$ und $2B_2$ lokalisiert. Demnach müßte man beide Übergänge in der Zweiphotonenbande bei ca 50 kK suchen. Zur Zuordnung des A-Überganges bei 38 kK ist man gezwungen, eine starke Rotverschiebung und Intensitätsabnahme für einen dieser beiden Zustände anzunehmen.

Für die UV-Bande bei 50 kK ist das SCI/M-Resultat nicht eindeutig. Ein B_1 und ein B_2 -Zustand werden mit fast gleicher Intensität an dieser Stelle berechnet. Die SDCI/P-Rechnung lokalisiert den $2B_1$ -Zustand etwa 4000 cm^{-1} über dem $2B_2$ -Zustand. Ohne Polarisationsdaten läßt sich diese Frage nicht entscheiden. Auf Grund der bisher gemachten Erfahrungen besitzt aber das SDCI-Ergebnis die größere Wahrscheinlichkeit.

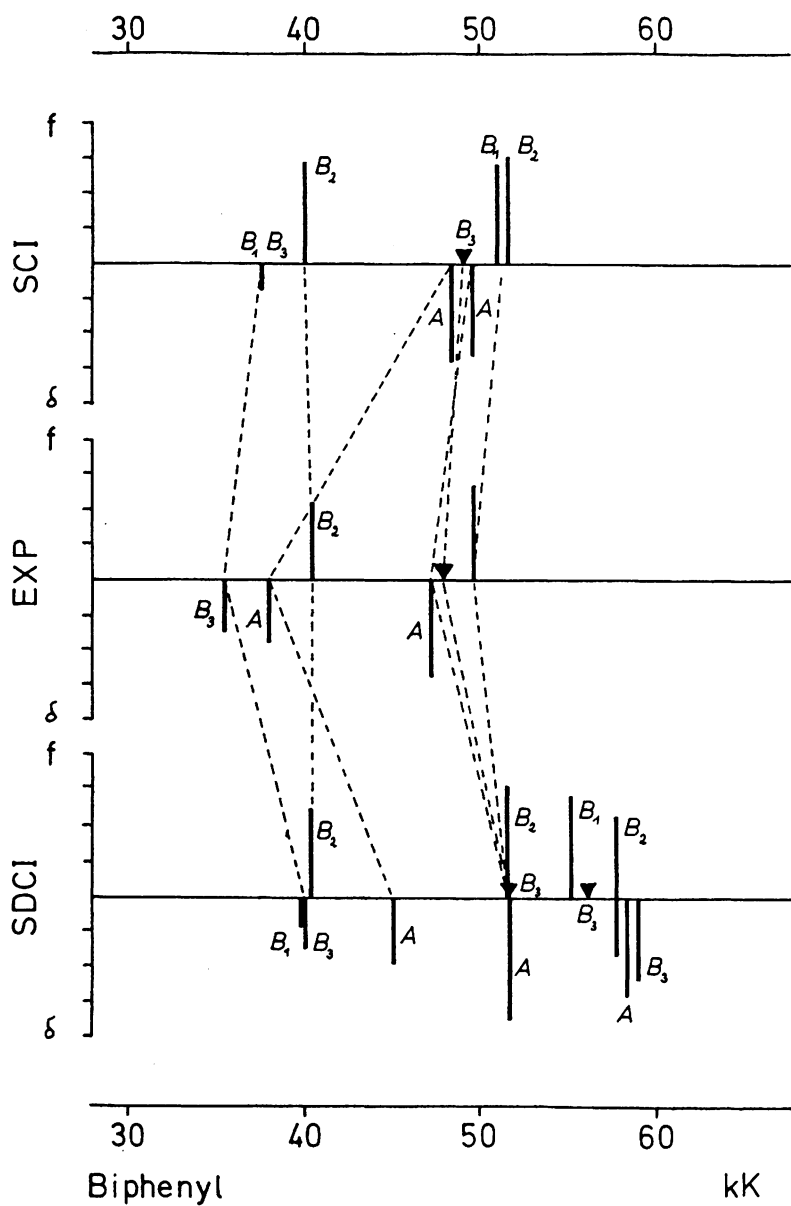


Abb. 48

9.10. Fluoren

Die Verbindung der beiden ortho-Positionen des Biphenyls über die Methylengruppe erzwingt für das Kohlenstoffgerüst des Fluorens eine planare Geometrie. Die molekulare Symmetrie ist C_{2v} . Die A_g und B_{1u} -Zustände des planaren Biphenyls mischen daher zu Zuständen der irreduziblen Darstellung A_1 , die B_{2u} - und B_{3g} -Zustände zu solchen der irreduziblen Darstellung B_2 (vergl. Tab. 32). Alle Übergänge sind einphotonen- und zweiphotonenerlaubt. Für die B_2 -Übergänge gilt die Restriktion $\Omega = 3/2$.

Ausgehend von den bereits zugeordneten Bandenlagen des Biphenyls kann man demnach für die angeregten Zustände des Fluorens folgendes abschätzen: Im Bereich des ersten Bandensystems beider Spektren unterhalb 42 kK werden die beiden dicht zusammen liegenden Zustände B_{2u} und B_{3g} miteinander mischen. Die resultierenden Zustände $1B_2$ und $2B_2$ müßten dann in beiden Spektren deutliche Intensität zeigen. Ebenso mischen die Zustände $2A_g$ und $1B_u$ zu den neuen Zuständen $2A_1$ und $3A_1$. Da der $A_g \rightarrow 2A_g$ Übergang im Zweiphotonenspektrum des Biphenyls sehr intensiv ist, dürfte er an den " B_{1u} "-Zustand genügend Intensität abgeben, um auch diesen Zustand jetzt sichtbar zu machen. Im Einphotonenspektrum des Biphenyls waren beide Übergänge nicht zu beobachten, und auch die berechneten Oszillatorenstärken waren sehr niedrig. Daran sollte sich im Fluoren wenig ändern. Im Bereich um 50 kK gehen die Zustände $3A_g$ und $2B_{2u}$ in die Zustände $4A_1$ und $3B_2$ über, mischen also nicht miteinander. Wenn der " $2B_{3g}$ "-Zustand unter diesen Banden liegt, könnte er im UV-Spektrum sichtbar werden.

In der Tat werden in den Spektren zusätzliche Banden beobachtet. Das Zweiphotonenspektrum (Abb. 49) zeigt zwischen 30 kK und 40 kK deutlich drei Übergänge: Der erste, ein scharfes Maximum bei 33.2 kK, wird durch seinen hohen Polarisationsgrad ($\Omega = 1.40$) als B_2 -Übergang ausgewiesen. Das zweite Maximum befindet sich bei 34.5 kK ziemlich genau an der Stelle, an welcher im Biphenyl der B_{3g} -Zustand

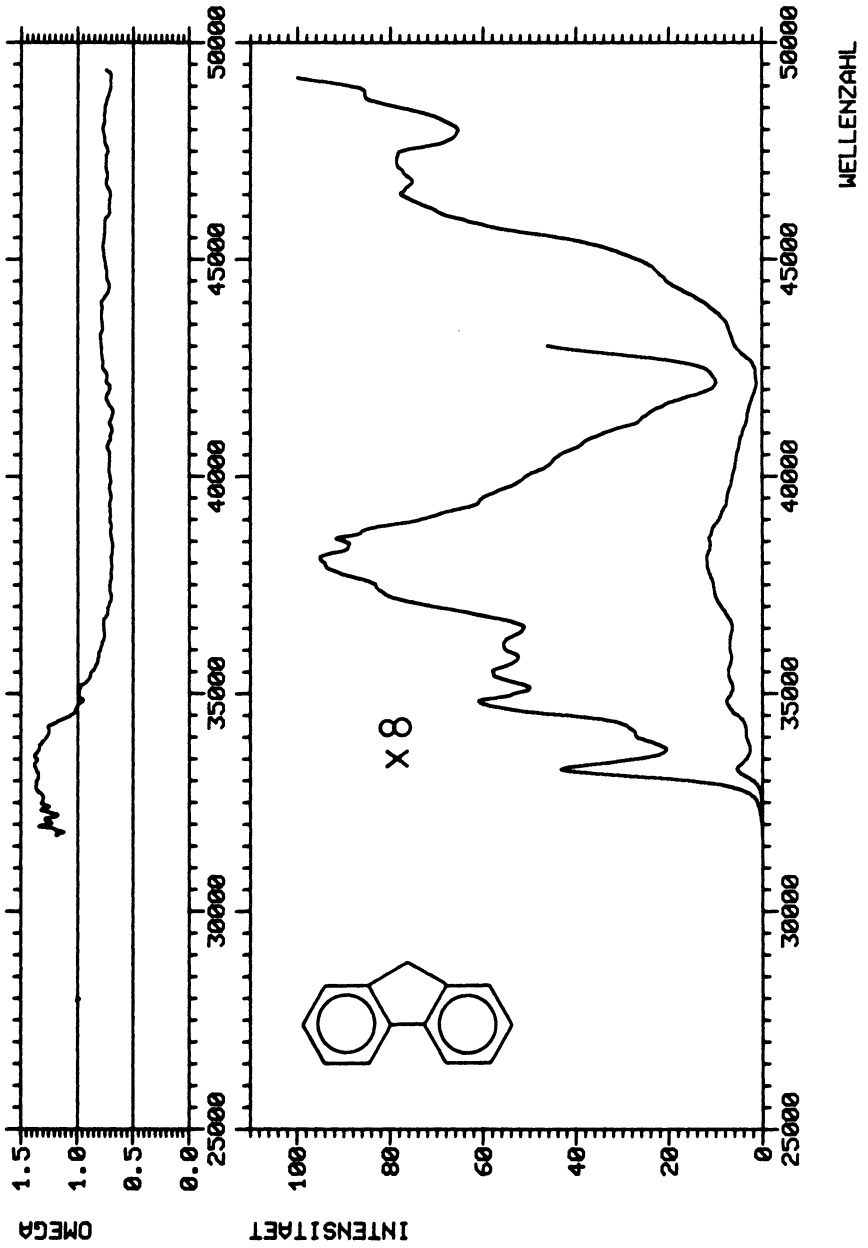


Abb. 49 FLUOREN ZWEIPHOTONEN-SPEKTRUM

sein Maximum hatte. Der Polarisationsgrad ($\Omega = 1.0$) zeigt aber für diesen Übergang A_1 -Symmetrie an. Auch das dritte Maximum bei 38.1 kK gehört zu einem A_1 -Übergang ($\Omega = 0.70$). Im ganzen höherenergetischen Zweiphotonenspektrum tragen nur A_1 -Übergänge zur Intensität bei, wie der fast konstante Polarisationsgrad $\Omega = 0.70$ bis hinauf nach 50 kK anzeigt. Hier liegt bei 46.5 kK das höchste Maximum des Zweiphotonenspektrums. Ein erneutes Ansteigen der Intensität läßt ein weiteres Maximum oberhalb 50 kK vermuten.

Das scharfe Maximum bei 33.2 kK tritt auch im Einphotonenspektrum (Abb. 50 gestrichelt) neu auf. Es hat die gleiche Polarisation wie das Maximum bei 38.2 kK, der " $1B_{2u}$ "-Bande des Biphenyls [302]. Es entspricht also der " $1B_{3g}$ "-Bande des Biphenyls. Den höchsten Wert erreicht der Extinktionskoeffizient bei 48.9 kK, fast an der selben Position wie im Biphenyl. Auf der langwelligen Flanke dieses Maximums liegen zwei Schultern bei 44.2 und 45.3 kK. Das PG-Spektrum [302] deutet im Bereich der beiden Schultern Polarisation in Richtung der kurzen Molekülachse an, also A_1 -Symmetrie. Der entsprechende Biphenyl-Zustand kann A_g oder B_{1u} -Symmetrie haben, nicht aber B_{3g} . Da das Zweiphotonenspektrum hier bereits einen A_1 -Zustand lokalisiert hat (entsprechend dem $3A_g$ des Biphenyls), braucht man zur Deutung der beiden Schultern des UV-Spektrums keine weiteren Zustände zu postulieren.

Von Drucker und McClain wurde auch für Fluoren ein Zweiphotonenspektrum veröffentlicht [295]. Es ist in Abb. 50 zum Vergleich wiedergegeben. Berücksichtigt man, daß durch das grobe Raster - der mittlere Abstand der Meßpunkte beträgt 400 cm^{-1} - die Maxima nicht immer richtig "getroffen" werden, so sind die Resultate durchaus mit den unsrigen in Übereinstimmung zu bringen. So lokalisieren die Autoren drei Übergänge: bei 34.1 kK (B_2), 35.7 kK (A_1) und 38.1 kK (A_1). Ihnen lag aber offensichtlich kein theoretisches

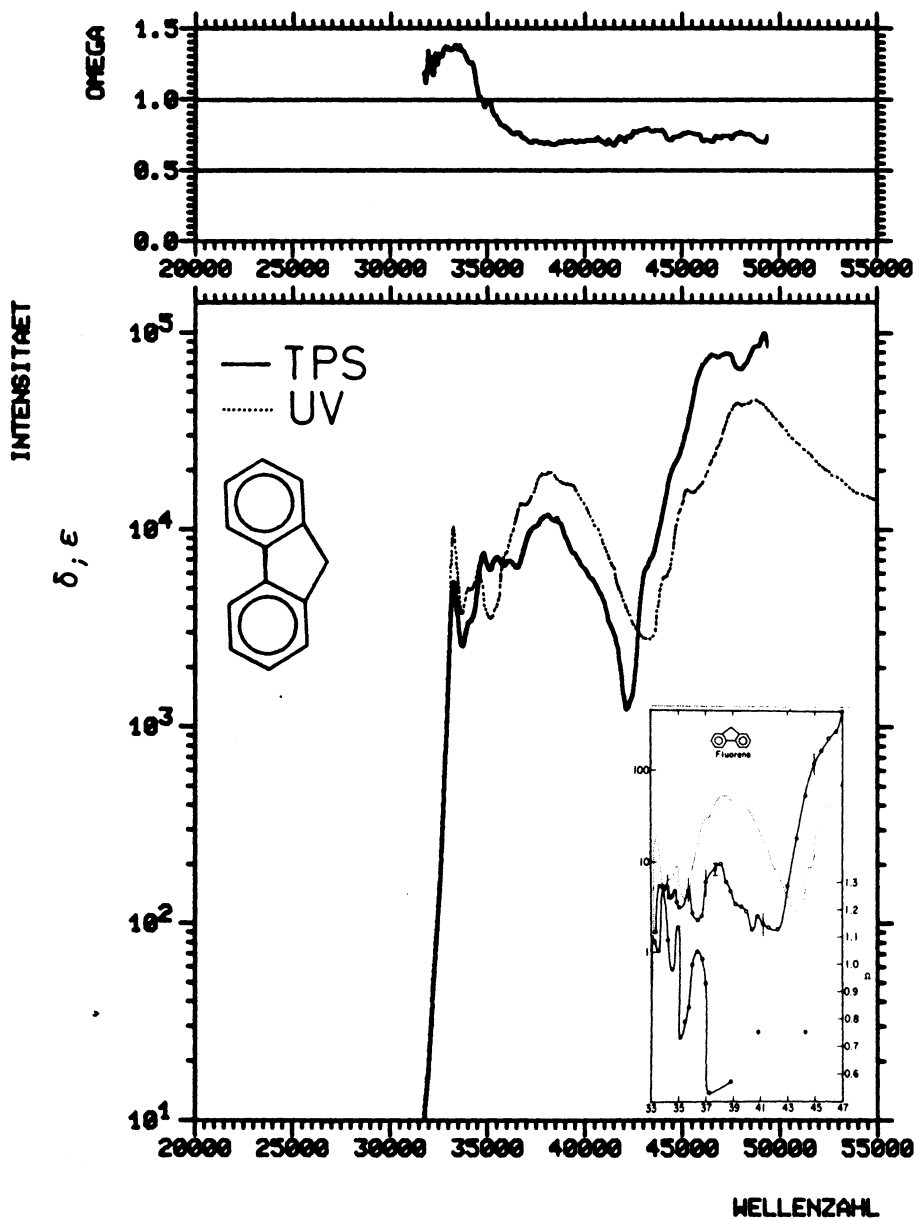


Abb. 50 FLUOREN ZWEIPHOTONEN-SPEKTRUM

Literaturspektrum aus [295]

Material vor, das eine Deutung von zwei A_1 -Zuständen in diesem Bereich erlaubt hätte.

Auf Grund der mit Biphenyl gemachten Erfahrungen sollte man vom SDCI-Verfahren eine solche Deutung erwarten dürfen.

Die theoretischen Resultate sind in Tab. 37 zusammengefaßt und den experimentellen in Abb. 51 gegenübergestellt. Die Korrelationslinien zeigen die Zuordnung an, die diese Daten unter Benutzung der Ergebnisse für Biphenyl nahe legen.

Auf Grund der extrem geringen Energiedifferenz zwischen den Zuständen $1B_{3g}$ und $1B_{2u}$ in der SDCI-Rechnung des Biphenyls mischen beide Zustände im theoretischen Spektrum des Fluorens wesentlich stärker, als aus den experimentellen Daten zu entnehmen ist. Experimentell entspricht der erste B_2 -Zustand dem B_{3g} -Zustand des Biphenyls mit mäßig erlaubter Zweiphotonenintensität und $\Omega = 1.50$. Der zweite B_2 entspricht dem $1B_{2u}$ -Zustand, der weiterhin das Einphotonenspektrum unterhalb 42 kK dominiert. In der Rechnung verlieren beide Übergänge dagegen weitgehend ihre Identität und zeigen vergleichbare Werte für f und δ .

Die im Spektrum neu aufgetauchte A_1 -Bande wird sehr schön durch den $2A_1$ -Zustand erklärt, der dem $1B_{1u}$ -Zustand des Biphenyls entspricht. Auch die Zweiphotonenintensität im Vergleich zum $1B_2$ -Zustand steht in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Der Zustand existiert damit sicherlich auch im Biphenyl in dieser spektralen Gegend, doch ist die Identifizierung nicht eindeutig (siehe vorangeg. Kapitel).

Das Maximum des Zweiphotonenspektrums bei 38.2 kK fällt mit einem Maximum des Einphotonenspektrums zusammen. Der dafür verantwortliche $2B_2$ -Zustand müßte aber $\Omega = 1.50$ im

	UV-Spektrum [277]			diese Arbeit			Zuordnung
	kK		Intensität	kK	δ_{rel}	Ω	
I	33.2	0-0	$\Sigma=10000$	33.2	5.1	1.40	$1B_2$ ($1B_{3g}$)
II				34.8	7.3	1.00	$2A_1$ ($1B_{1u}$)
III				38.1	11.3	0.70	$3A_1$ ($2A_g$)
IV	38.2		$\Sigma=19400$				$2B_2$ ($1B_{2u}$)
V	44.2	Schulter		44.6	20.0	0.75	$4A_1$ ($3A_g$)
	45.3	Schulter	$\Sigma=16000$	46.5	74.0	Max	
VI	48.9		$\Sigma=46000$				$3B_2$ ($2B_{2u}$)
VII				> 50.0	> 100.0		

Tab. 36: Experimentelle Bandenlagen und Intensitäten für Fluoren. Die Symmetriangaben in Klammern bezeichnen die entsprechenden Zustände des Biphenyls in der planaren Geometrie.

Sym.	SCI/M				SDCI/P					Exp.	
	kK	f	δ	Ω	kK	f	δ	Ω	%D		
(1B _{1u}) 2A ₁	35.0	.0001	.2875	1.11	37.9	.0004	.1707	.51	4.8	II	34.8
(1B _{3g}) 1B ₂	35.7	.1246	2.0053	1.50	38.4	.1179	.1566	1.50	4.7	I	33.2
(1B _{2u}) 2B ₂	38.9	.5020	.2968	1.50	39.9	.0828	.0991	1.50	2.0	IV	38.2
(2A _g) 3A ₁	46.5	.0164	33.182	.71	45.0	.0001	1.5521	.85	2.0	III	38.1
(2B _{2u}) 3B ₂	47.4	1.0404	.1570	1.50	49.5	1.2378	.0189	1.50	2.6	VI	48.9
(2B _{3g}) 4B ₂	47.7	.2115	.0015	1.50	50.7	.1682	.0142	1.50	6.0		
(3A _g) 4A ₁	50.0	.0130	113.52	.84	51.9	.0085	26.620	.76	22.9	V	46.5
(2B _{1u}) 5A ₁	48.5	.7834	9.2744	.52	53.1	.5588	.0668	1.07	10.9		

Tab. 37: Resultate der CNDO-CI Rechnungen für Fluoren. Die Geometrie wurde der Röntgenstrukturanalyse [306] entnommen. Die Symmetriangaben in Klammern bezeichnen die entsprechenden Zustände des Biphenyls in der planaren Geometrie.

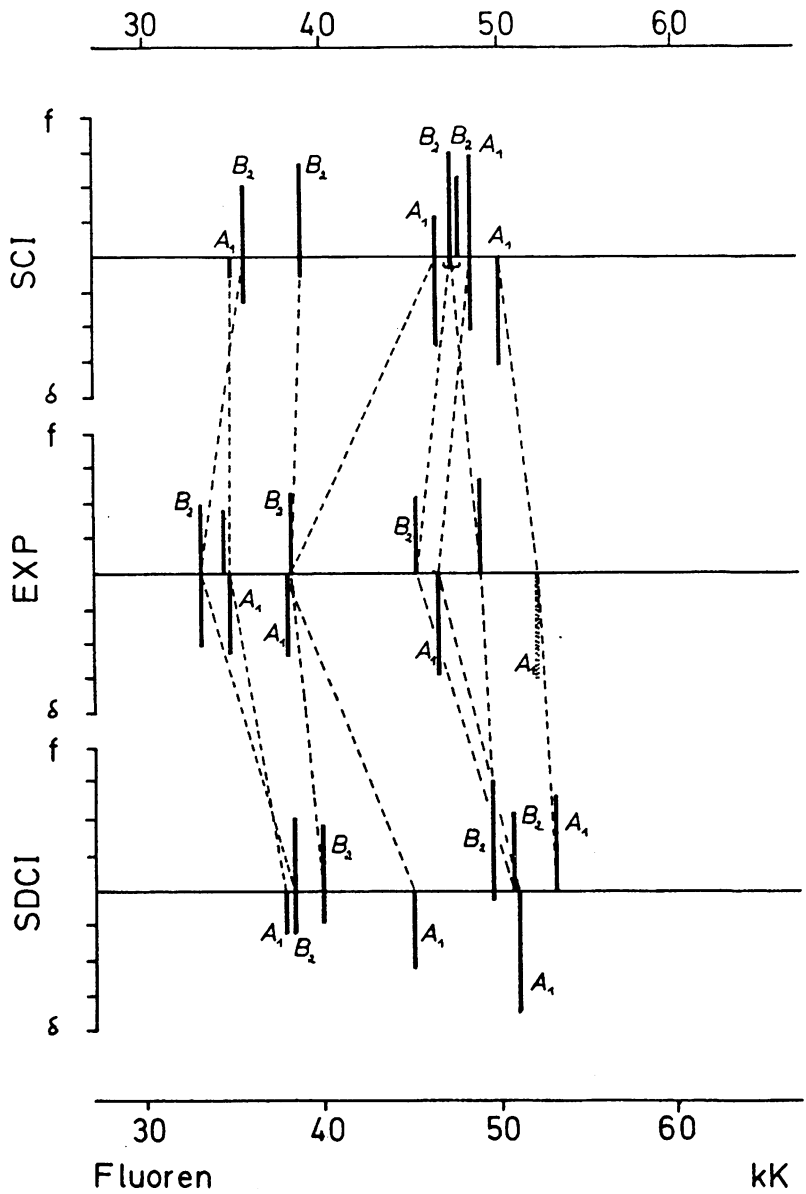


Abb. 51

Zweiphotonenspektrum zeigen, so daß, schon in Analogie zum Biphenyl, der $3A_1$ ($2A_g$)-Zustand hier anzusiedeln ist. Gegenüber dem $2B_2$ ($1B_{2u}$)-Zustand ist er im Vergleich zum Biphenyl zu höherer Energie verschoben, was der Beobachtung im theoretischen Spektrum bezüglich der Verdrillung entspricht. Schließlich korrelieren die Hauptmaxima beider Spektren mit den Zuständen $3B_2$ und $4A_1$. Die Schultern im UV-Spektrum bei 44.2 und 45.3 kK sind durch den $4A_1$ -Zustand hinreichend erklärt. Die beim Biphenyl bisweilen gemachte Annahme eines B_{3g} -Zustandes steht außerdem im Widerspruch zum PG-Spektrum [302]. Die Existenz eines weiteren Zustandes in diesem Energiebereich läßt sich weder aus dem UV- noch aus dem Zweiphotonenspektrum ableiten.

9.11. Stilben

Stilben ist das erste Molekül in der Reihe der ω,ω -Diphenylpolyene, an denen das Postulat eines niedrig liegenden A_g -Zustandes [22, 24] eine Vielzahl experimenteller Untersuchungen ausgelöst hat. Darunter waren neben hochaufgelösten Matrixspektren [25, 26] auch Zweiphotonenmessungen im Bereich der langwelligsten Absorption [226, 227, 307]. Die A_g -Symmetrie des niedrigsten angeregten Zustandes konnte aber nur für das Oktatetraen bewiesen werden [189].

Da das ungesättigte System des Stilbens nur eine Äthylen-einheit enthält, sind die theoretischen Voraussetzungen für den kollektiv angeregten Polyen- A_g -Zustand eigentlich nicht gegeben [24]. Aus den Charge-transfer-Konfigurationen von und zu den Benzolkernen resultieren aber weitere A_g -Zustände mit niedrigen Anregungsenergien. Im Arbeitskreis von McClain wurde ein zweiphotonenintensiver Übergang im Stilben bei 41 kK untersucht, und die absolute Intensität mit Hilfe der 3-Wellen-Mischungs-Methode zu ca. 14 g.m. bestimmt [185]. Das Spektrum zeigt nur den Bereich des Maximums dieses Überganges [308], niedriger liegende A_g -Zustände werden nicht beschrieben. Die Annahme der Autoren, daß das Maximum zum ersten angeregten A_g -Zustand gehört, der für das

OMEGA

INTENSITAET

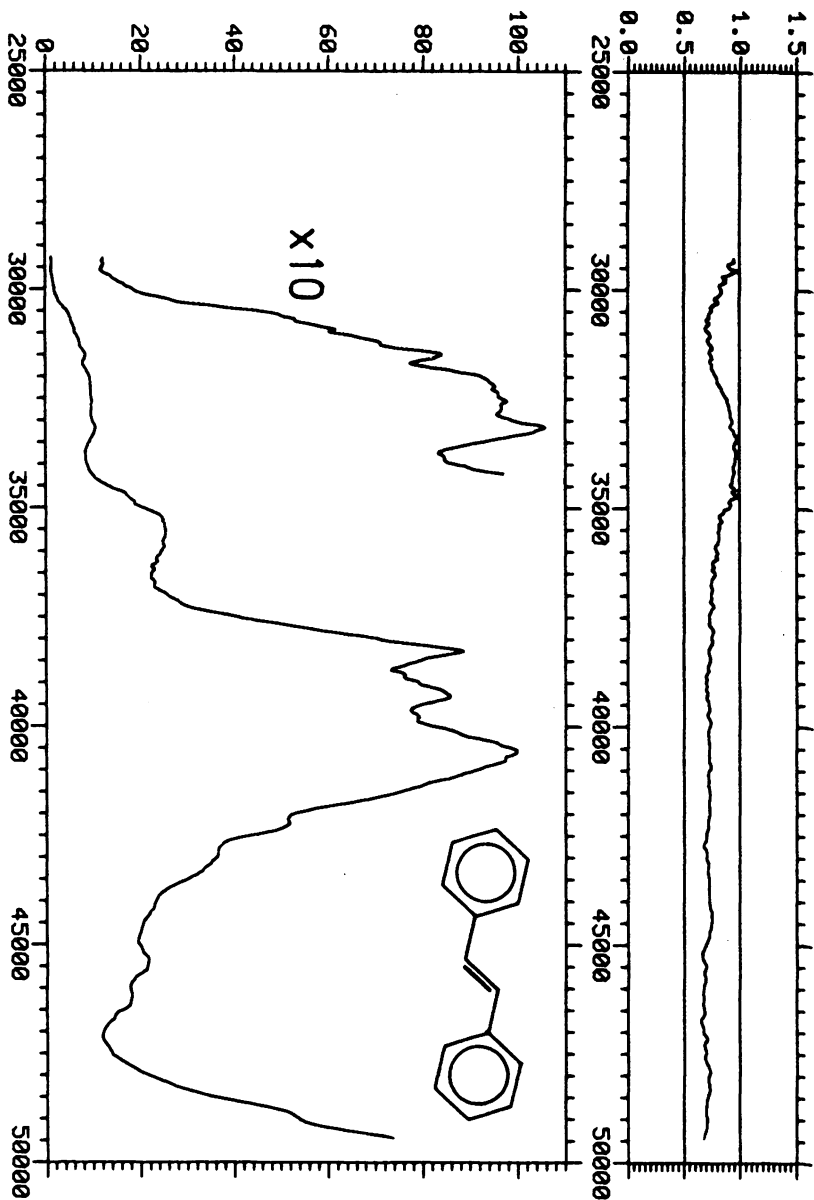


Abb. 52 STILBEN ZWEIPHOTONEN-SPEKTRUM

WELLENZAHL

photochemische Verhalten des Stilbens [309] verantwortlich gemacht wird, ist sicher falsch. Das sieht man sofort aus dem in dieser Arbeit gemessenen Zweiphotonenspektrum (Abb. 52):

Ein breites, sehr intensives Maximum bei 38-40 kK dominiert das Spektrum und gehört sicher zu einem erlaubten A_g -Übergang. Langwellig davon zeigen sich zwei weitere Maxima bei 33.2 kK und 35.5 kK. In der ansteigenden Flanke des ersten Maximums zeigt der Polarisationsgrad ein Minimum ($\Omega = 0.70$), während er am Maximum auf $\Omega = 0.95$ ansteigt. Die erste Bande könnte demnach zwei Übergänge enthalten.

Kurzwellig vom Hauptmaximum bei 40 kK fällt die Intensität steil ab, mit einer deutlichen Schulter bei 45.5 kK. Oberhalb 47 kK erfolgt wieder ein dramatischer Anstieg der Intensität, das zugehörige Maximum liegt aber bereits außerhalb des Meßbereichs.

Das UV-Spektrum zeigt deutlich drei Banden bei 33.8 kK, 43.8 kK und 49.4 kK, die stark erlaubten Übergängen von B_u -Symmetrie entsprechen müssen.

Versuchen wir nun an Hand der CNDO-CI-Resultate die angeregten Zustände des Stilbens zu charakterisieren. Aus dem Korrelationsdiagramm (Abb. 54) entnimmt man, daß die theoretischen Bandenlagen nach SDCI im Mittel 4 kK zu hoch in der Energie gefunden werden. Für die drei intensiven Übergänge im UV-Spektrum ist die Zuordnung aber eindeutig. Sie gehören zu den Zuständen $1B_u$, $3B_u$ und $4B_u$, für die sowohl die energetischen Abstände als auch die berechneten Intensitätsverhältnisse ausgezeichnet mit dem Experiment übereinstimmen. Der $2B_u$ -Zustand wird dicht beim $1B_u$ berechnet. Er hat starken CT-Charakter und sehr niedrige theoretische Oszillatorenstärke, so daß sein Fehlen im UV-Spektrum nicht verwundert. (Vergl. aber indirekte Hinweise aus Spektren substituierter Stilbene : [311])

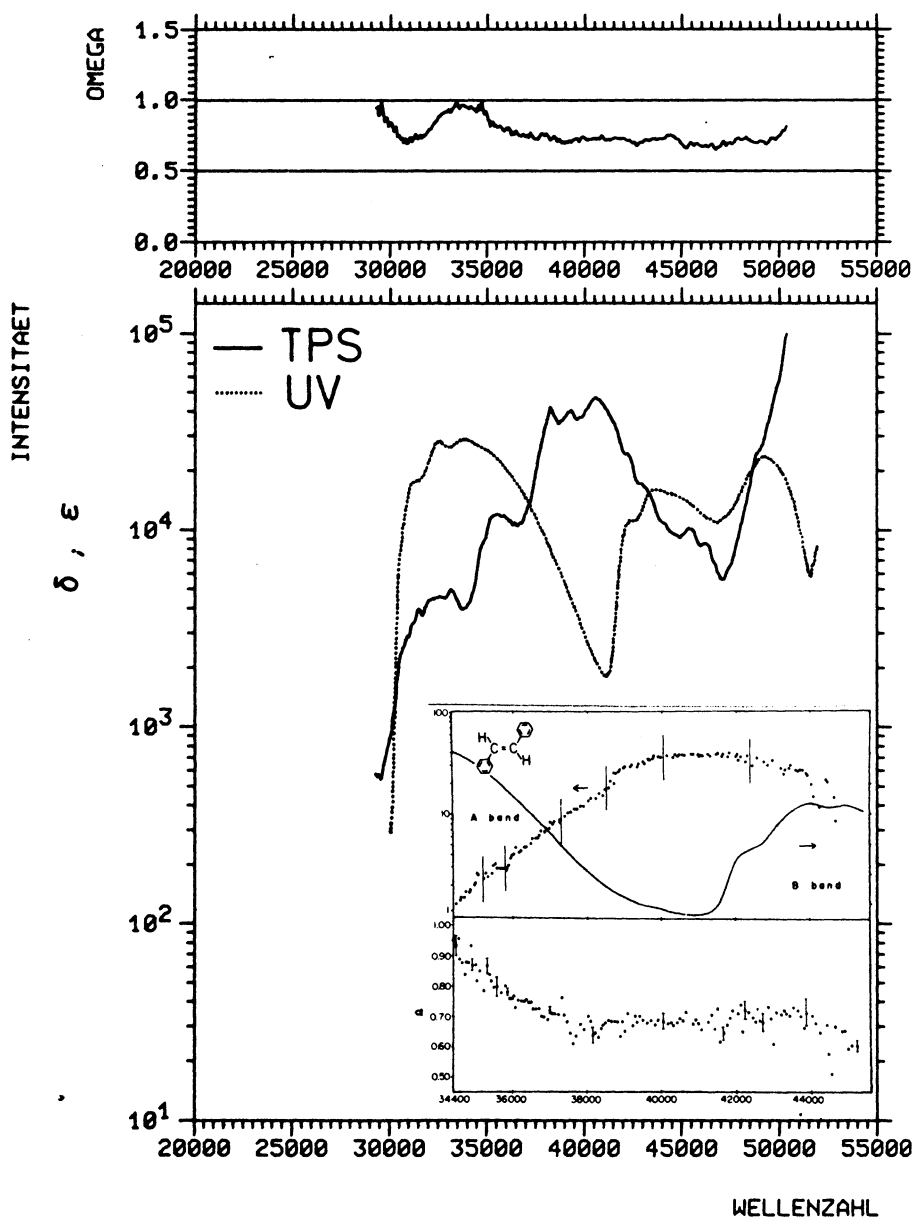


Abb. 53 STILBEN ZWEIPHOTONEN-SPEKTRUM

Literaturspektrum aus [308]

Versucht man nun eine Deutung des Zweiphotonenspektrums, so könnte man zunächst die beiden Maxima bei 25.5 kK und 40.5 kK den Zuständen $2A_g$ und $3A_g$ zuschreiben. Dafür spricht ihre Lage zwischen $1B_u$ und $3B_u$ sowohl in Theorie als auch im Experiment. Die Absorption bei 33 kK gehört in diesem Fall zum $1B_u$ -Zustand, der durch Schwingungskopplung Intensität erhält. Diese Zuordnung hat aber zur Folge, daß der theoretische $4A_g$ -Zustand nicht lokalisiert werden kann. Der Rechnung zu Folge müßte er im Bereich der $3B_u$ -Bande, auf jeden Fall aber noch vor der $4B_u$ -Bande mit deutlich höherer Intensität als der $3A_g$ -Übergang gefunden werden. In diesem Bereich findet sich aber nur eine schwache Schulter bei 45.5 kK, die allenfalls dem $5A_g$ -Zustand zugeschrieben werden kann. Für den $4A_g$ -Zustand müßte man im Gegensatz zu sämtlichen anderen Zuständen annehmen, daß er nicht 4 kK zu hoch, sondern mindestens 5 kK zu tief berechnet wurde. Dies widerspricht allen Erfahrungen, die bisher mit dem SDCI-Verfahren gemacht wurden.

Alle Probleme lösen sich, wenn man bereits dem ersten Maximum bei 33 kK den $2A_g$ -Zustand zuordnet. Der $3A_g$ liegt dann bei 35.5 kK, der $4A_g$ bildet das breite Hauptmaximum bei 40 kK und der $5A_g$ verursacht schließlich die Schulter bei 45.5 kK. Für diese Deutung ist nur die Annahme erforderlich, daß die A_g -Zustände der Rechnung etwas stärker zu höheren Energien verschoben sind als die B_u -Zustände. Ähnliche Effekte sind aber beim Biphenyl und Fluoren schon beobachtet worden, so daß diese Annahme sicher gerechtfertigt ist.

Dann aber sind die Intensitäts-Abstufungen in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Experiment. Keine Vertauschung innerhalb der A_g -Banden muß angenommen werden, keine berechnete Bande fehlt im Spektrum. Sogar der für einen A_g -Zustand ungewöhnlich hohe Wert des Polarisationsgrades ($\Omega = 0.95$) bei 33 kK läßt sich damit erklären, denn für den $1A_g \rightarrow 2A_g$ -Übergang wird auf Grund seines starken CT-Charakters der sonst nur für B-Zustände erreichte Grenzwert $\Omega = 1.50$ be-

	Literatur		diese Arbeit			Zuordnung
	kK	Intensität	kK	δ_{rel}	Ω	
I			31.0	8.5	0.75	$2A_g + 2B_u$ CT ?
			33.2	10.6	0.95	
II	33.8 ^e Lös	$\Sigma = 29000$				$1B_u$
	36.0 ^a Gas	$f = 0.739^{a,b}$				
III			35.5	25.0	0.85	$3A_g$
IV	41.0 ^c TPA	$\bar{O} = 14 \text{ gm}^d$	38.3-40.5	100.0	0.75	$4A_g$
V	43.8 ^e	$\Sigma = 16400$				$3B_u$
VI			45.5	22.0	0.70	$5A_g$
VII	49.4 ^e	$\Sigma = 24000$				$4B_u$

Tab. 38: Experimentelle Bandenlagen und Intensitäten für trans-Stilben.

a: [310]; b: [268]; c: [308]; d: [185]; e: [277]

Sym.	SCI/M				SDCI/P				%D	Exp.	
	kK	f	δ	Ω	kK	f	δ	Ω			
1B _u	35.7	1.2306			37.5	.8979			1.1	II	33.8
2B _u	37.2	.0449			39.6	.0117			3.9		
2A _g	37.2		3.9662	1.46	39.6		1.0823	1.50	4.0	I	33.2
3A _g	45.2		238.55	.70	44.2		12.5151	.79	3.1	III	35.5
3B _u	49.0	.6901			48.6	.4925			2.5	V	43.8
4A _g	48.6		25.1248	.75	48.7		99.9306	.80	27.3	IV	40.5
5A _g	49.2		579.45	.70	51.6		.2429	.53	8.3	VI	45.5
4B _u	51.2	.5862			52.4	.8078			8.7	VII	49.4
5B _u	54.6	.3007			54.8	.2613			22.6		

Tab. 39: Resultate der CNDO-CI Rechnungen für Stilben. Die Geometrie wurde der Röntgenstrukturanalyse [312] entnommen.

rechnet. In der Rechnung treten die CT-Übergänge meist als nahezu entartete Paare von A_g und B_u -Zuständen auf. Das starke Absinken von Ω in der langwelligen Flanke des $2A_g$ -Zustandes macht es daher sehr wahrscheinlich, daß unter dieser Bande noch ein zweiter Übergang liegt. Damit wäre auch eine mögliche Position für den Zustand $2B_u$ der SDCI-Rechnung gefunden.

Die SCI-Rechnung tauscht die Zustände $4A_g$ und $5A_g$ bezüglich ihrer Zweiphotonenintensitäten um, findet sie aber sehr dicht benachbart. Ein Vergleich mit dem SDCI-Resultat zeigt, daß der $4A_g$ -Zustand starken Korrelationseffekt zeigt (27 % DEC). Für die übrigen Zustände bis $4B_u$ stimmte die Reihenfolge beider Rechnungen überein. Eine versuchsweise Zuordnung des $3A_g$ zum Hauptmaximum bei 40 kK führt zu den gleichen Schwierigkeiten, die diese Zuordnung auf der Basis von SDCI mit sich brachte. Die Zuordnung des intensivsten Übergangs (hier $5A_g$) zum Maximum bei 40 kK führt wieder zum konsistenteren Resultat.

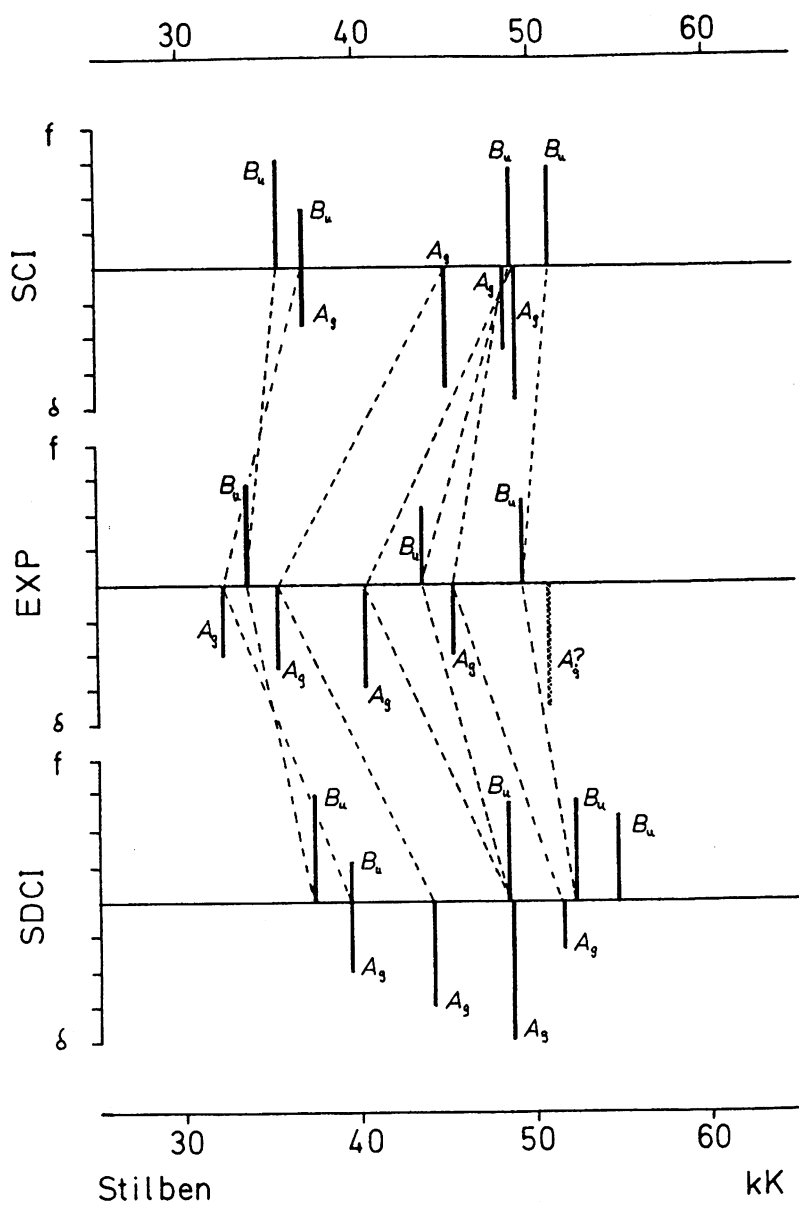


Abb. 54

10. Zuverlässigkeit des SDCI-Verfahrens

An Hand des jetzt vorliegenden experimentellen Materials soll abschließend die Frage untersucht werden, ob das SDCI-Verfahren dem CI-Verfahren in der Beschreibung der angeregten Zustände organischer Moleküle überlegen ist oder nicht. Bereits bei der Interpretation der Spektren hatte sich gezeigt, daß das SDCI-Verfahren in einigen Fällen die energetische Reihenfolge und relative Lage der angeregten Zustände besser beschreibt. Läßt sich diese Aussage aber auch auf eine quantitative Basis stellen? Um dies zu beantworten, muß zunächst die Forderung, die an das CI-Verfahren gestellt werden soll, klar umrissen werden:

- i Das CI-Verfahren muß in der Lage sein, die experimentell beobachteten Übergänge mit den richtigen Zuständen zu identifizieren. Dies erfordert nicht notwendig numerische Übereinstimmung von berechneter und gemessener Anregungsenergie, wohl aber die richtige Reihenfolge und relativen Abstände der angeregten Zustände.
- ii Als weiteres wichtiges Identifikationskriterium müssen darüber hinaus die Intensitäten der Übergänge für Einphotonen- und Zweiphotonenanregung in den richtigen Größenverhältnissen wiedergegeben werden.

Auf der Basis dieses Postulates sollen nun folgende drei Fragen untersucht werden:

- i Wie gut korrelieren in beiden Verfahren die berechneten Energien für dipol-erlaubte und dipol-verbotene Übergänge mit den experimentellen Anregungsenergien?
- ii Wie gut korrelieren in beiden Verfahren die berechneten und experimentellen Intensitäten für den Zweiphotonenprozeß?
- iii Besitzt das SDCI-Verfahren in der Zuordnung angeregter Zustände eine höhere Treffsicherheit?

10.1. Korrelation der Energien

Klammert man einmal die beiden überbrückten 10-Annulene wegen der experimentell unsicheren Situation in diesen Systemen aus, so verbleiben in den übrigen 7 Molekülen, die im vorangegangenen Kapitel spektroskopiert wurden, noch 51 angeregte Zustände, für die beide CI-Verfahren in ihrer Zuordnung übereinstimmen. Für beide Verfahren wurden die theoretischen Energien dieser Zustände gegen die experimentellen aufgetragen und die Ausgleichsgerade bestimmt. Das Resultat zeigt Abb. 55. Die Ausgleichsgeraden lauten:

$$\text{SDCI: } E_t = E_e \cdot 1.018 + 2.899 \quad (\text{kK}) ; R = 0.958$$

$$\text{SCI : } E_t = E_e \cdot 1.111 - 1.648 \quad (\text{kK}) ; R = 0.938$$

Dieses Resultat ist zunächst enttäuschend und könnte keine Rechtfertigung für den erheblichen Mehraufwand des SDCI-Verfahrens liefern. Führt man aber die Regression für jedes Molekül getrennt durch, ändert sich das Bild (Tab. 40).

	N	SDCI	SCI
Naphthalin	9	0.988	0.938
Acenaphthen	6	0.967	0.987
Anthracen	9	0.987	0.984
Phenanthren	9	0.959	0.986
Biphenyl	5	0.906	0.771
Fluoren	6	0.925	0.855
Stilben	7	0.940	0.872

Tab. 40: Korrelationskoeffizienten für die Energien aus SDCI- und SCI-Rechnungen. N = Zahl der Zustände

Jetzt zeigt sich, daß SDCI mit zwei Ausnahmen die bessere Korrelation angibt. Sämtliche Koeffizienten für SDCI liegen über 0.9. Beim SCI-Verfahren zeigen die drei Nicht-Perimetersysteme erheblich kleinere Werte. Hier macht sich sicher die Tatsache bemerkbar, daß das CNDO/S-Verfahren an Perime-

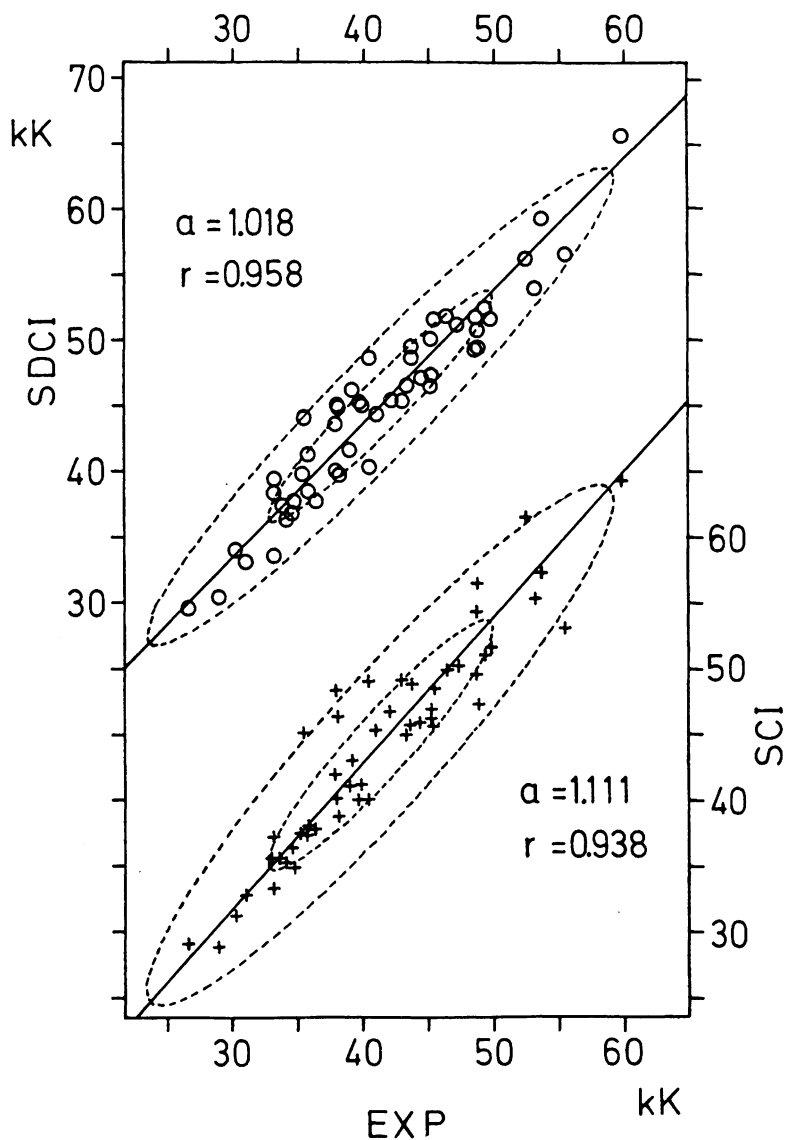


Abb. 55: Vergleich der experimentell bestimmten Anregungsenergien mit den Resultaten des SCI- und des SDCI-Verfahrens. Die Ellipsen umschließen die Flächen mit 50% und 95% Wahrscheinlichkeit.

tersystemen justiert wurde. Unterschiedlich starke Korrelationseffekte in diesen beiden Molekülgruppen dürften aber ebenfalls das unterschiedliche Verhalten mit verursachen. Die doppelt angeregten Konfigurationen korrigieren aber nicht nur den Korrelationsfehler des SCI-Verfahrens für angeregte Zustände, sondern erniedrigen auch die Energie des Grundzustandes. Auch bei konstant gehaltener Konfigurationenzahl ist diese Grundzustandsdepression von der Gesamtzahl der Elektronen abhängig und somit für die einzelnen Moleküle verschieden. Dadurch werden die Regressionsgeraden der einzelnen Moleküle gegeneinander verschoben, und die Gesamtkorrelation wird für SDCI schlechter.

10.2. Korrelation der Intensitäten

Eine Korrelation der experimentellen und berechneten Zweiphotonenintensitäten ist nicht direkt durchzuführen. Zum einen variieren beide Größen über mehrere Zehnerpotenzen. Um die großen Werte nicht zu stark zu wichten, korreliert man daher besser die Logarithmen beider Größen miteinander. Außerdem sind die Absolutwerte der experimentellen Intensitäten nicht bekannt. Es läßt sich daher zwar für jedes einzelne Molekül eine Regression durchführen, die aber nur wenige Meßpunkte enthält. Um alle Moleküle in eine gemeinsame Regression einzubeziehen, wurden die Intensitäten auf folgende Weise normiert:

Wäre das Rechenverfahren exakt, bestünde zwischen den berechneten Intensitäten δ_t^i und den experimentellen δ_e^i innerhalb eines Moleküls M die Beziehung:

$$\delta_t^i = k_M \cdot \delta_e^i \quad 10.2$$

bzw.

$$\log \delta_t^i = \log \delta_e^i + \log k_M \quad 10.3$$

Die molekulare Konstante k_M läßt sich eliminieren, wenn man beide Größen auf ihren Mittelwert bezieht:

$$\log \delta_t^i - \overline{\log \delta_t} = \log \delta_e^i - \overline{\log \delta_e} \quad 10.4$$

Auf diese Weise transformiert man alle Regressionsgeraden der einzelnen Moleküle auf einen gemeinsamen Schwerpunkt. Das Resultat dieser Regression sieht man in Abb. 56. Die Regressionskoeffizienten der einzelnen Moleküle sind in Tab. 41 zusammengestellt:

	N	SDCI	SCI
Naphthalin	3	0.967	0.867
Acenaphthen	5	0.978	0.972
Anthracen	4	0.994	0.976
Phenanthren	5	0.911	0.768
Biphenyl	3	0.998	0.668
Fluoren	4	0.965	0.777
Stilben	4	0.962	0.865

Tab. 41: Korrelationskoeffizienten für die Zweiphotonenintensitäten. N = Zahl der Übergänge

Für alle Moleküle zeigt SDCI eine bessere Korrelation als SCI. Das SDCI-Verfahren ist also zur Beschreibung der Intensitätsverhältnisse in einem Molekül besser geeignet. Indirekt läßt dies auch auf eine bessere Beschreibung der Energien im SDCI-Verfahren schließen, denn in den Zweiphotonenquerschnitt gehen die Energien sämtlicher angeregter Zustände ein.

Auch die Gesamtregression (Abb. 56) zeigt die deutliche Überlegenheit des SDCI-Verfahrens. Ein Maß für den Bestimmtheitsgrad der Regression ist die Größe:

$$B = 1 - r^2 \quad 10.5$$

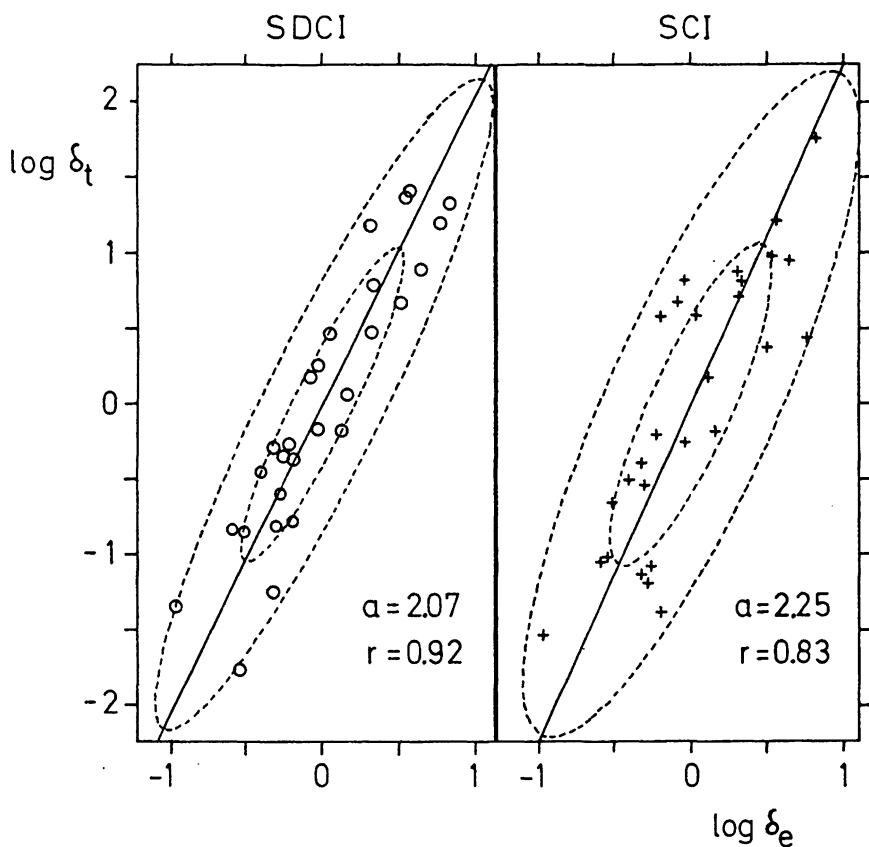


Abb. 56: Vergleich der experimentell bestimmten relativen Zweiphotonenintensitäten mit den Resultaten des SCI- und des SDCI- Verfahrens. Die Ellipsen umschließen die Flächen mit 50% und 95% Wahrscheinlichkeit.

Sie gibt an, welcher Anteil der Abweichung von der Regressionsgeraden nicht durch die angenommene Normalverteilung beider Variablen erklärt werden kann, Für SDCI sind dies 15 %, für SCI 30 %!

Es fällt auf, daß der Anstieg beider Regressionsgeraden in der Nähe von 2 liegt. Dies würde eine quadratische Abhängigkeit zwischen theoretischen und experimentellen Intensitäten bedeuten. Höchstwahrscheinlich liegt die Ursache für dieses Phänomen in der Abhängigkeit der Lini-
enformfunktion $g(\omega_1 + \omega_2)$ von Anregungsenergie und Intensität. In der Rechnung wird diese Größe konstant gehalten. Aus eben diesem Grund vergleicht man auch in der Einphotonenspektroskopie nicht die Extinktionskoeffizienten, sondern die Oszillatorenstärken mit den theoretischen Werten. Wenn dies so ist, sollte sich der Fehler beheben lassen, wenn an Stelle der Maxima von δ die Banden-Flächen gegen die berechneten Intensitäten aufgetragen werden:

$$\Delta = \int \delta(\nu) d\nu \quad 10.6$$

10.3. Treffsicherheit

Welches Verfahren ist im Sinne des eingangs aufgestellten Postulates zur Analyse der Ein- und Zweiphotonenspektren organischer Moleküle besser geeignet? Bei den ausgewählten Molekülen ist für die Mehrzahl der Übergänge die experimentelle Information ausreichend, um den angeregten Zustand eindeutig zu identifizieren. In diesen Fällen sind beide Rechenverfahren gezwungen, einen Zustand der richtigen Symmetrie zuzuordnen, auch wenn dazu das Umtauschen berechneter Übergänge angenommen werden muß. In einem solchen Fall hätte das Fehlen der experimentellen Symmetrieeinformation eine falsche Zuordnung zur Folge gehabt. Die Möglichkeit eines solchen

Fehlers wurde natürlich in den beiden vorangegangenen Regressionen nicht erfaßt. Für die Treffsicherheit des Verfahrens ist aber ein Fehlverhalten in diesem Punkt von entscheidender Bedeutung. Die zu untersuchende Frage lautet also:

In wievielen Fällen mußte eine Vertauschung der berechneten Übergänge vorgenommen werden, und in wie vielen Fällen hätte die Rechnung eine falsche Zuordnung angegeben, wäre nur Bandenlage und Intensität aus dem Experiment bekannt gewesen?

Von den oben erwähnten 51 Zuständen der 7 Moleküle sind 42 in ihrer Symmetrie experimentell eindeutig identifiziert. Um diese Übergänge mit den berechneten Zuständen in Übereinstimmung zu bringen, mußte SDCI 3-mal vertauschen, SCI dagegen 12-mal. Ohne die experimentelle Information über die Symmetrie hätte SDCI nur 2 Zustände im Fluoren falsch zugeordnet. Auf der Basis des SCI-Verfahrens wäre das Resultat dagegen in 11 Fällen falsch, in weiteren 6 Fällen nicht eindeutig gewesen (siehe Tab. 42).

Dies dürfte das entscheidende Argument sein, dem SDCI-Verfahren den Vorzug zu gewähren. Denn nicht immer ist die experimentelle Situation so günstig in Bezug auf die Kenntnis der Symmetrie angeregter Zustände, wie in den hier ausgewählten Fällen.

Weichen SCI und SDCI in ihrer Interpretation voneinander ab, so spricht für das SDCI-Resultat die höhere Wahrscheinlichkeit. Mit letzter Sicherheit kann allerdings immer nur das Experiment entscheiden.

	N	Umtausch		Fehler	
		SDCI	SCI	SDCI	SCI
Naphthalin	6	o	3	o	3
Acenaphthen	6	o	o	o	1 (2)
Anthracen	7	o	4	o	3
Phenanthren	5	o	1	o	o
Biphenyl	5	1	1	o	1
Fluoren	6	1	1	2	3
Stilben	7	1	2	o	(4)
Summe	42	3	12	2	11 (6)

Tab. 42: Zahl der Vertauschungen von berechneten Übergängen bezüglich der experimentellen und daraus resultierende Fehler bei nicht bekannter Symmetrie der Zustände

Die Ziffern in Klammern geben an, in wievielen Fällen eine Zuordnung nicht eindeutig möglich gewesen wäre.

N = Zahl der experimentell eindeutig identifizierten Übergänge

11. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Identifizierung von elektronisch angeregten Zuständen in Molekülen, für die ein optischer Übergang von oder in den Grundzustand in erster Näherung nicht erlaubt ist. Diese "dipol-verbotenen" Übergänge lassen sich deshalb mit den üblichen Methoden der UV-Spektroskopie nur in Ausnahmefällen beobachten. Das hat zur Folge, daß in mehratomigen Molekülen selbst von den niedrig liegenden elektronisch angeregten Zuständen nur ein Teil bekannt ist.

Besonderes Interesse haben diese experimentell nicht oder nur ungenügend charakterisierten Zustände noch dadurch gefunden, daß theoretische Untersuchungen für einige dieser Zustände besondere Effekte postulieren. So sollten sich in speziellen Systemen gerade unter diesen Zuständen solche befinden, die eine ausgeprägte Absenkung der Energie durch Korrelationsbeiträge zeigen. Damit erwartet man für diese Systeme eine ungewöhnliche, früher nicht vermutete Reihenfolge der niedrig liegenden angeregten Elektronenzustände.

Um einen Beitrag zur besseren und vollständigeren Kenntnis der energetisch niedrig liegenden elektronisch angeregten Zustände zu liefern, wurde das Problem sowohl theoretisch als auch experimentell angegangen, wobei beide Zugänge eng miteinander verknüpft sind.

Der experimentelle Zugang stützt sich auf die Tatsache, daß optische Übergänge vom Molekülgrundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand, die für einen Einphotonenprozeß in erster Ordnung verboten sind, häufig für einen Zweiquantenprozeß erlaubt sind. Damit bietet die Zweiphotonenabsorption eine exzellente Möglichkeit zur experimentellen Untersuchung einphotonen-verbotener Übergänge.

Um diese Methode wirkungsvoll einsetzen zu können, wurde ein Zweiphotonen-Absorptions-Spektrometer nach der Fluoreszenz-Methode aufgebaut. Diese Methode ist allerdings nur auf Moleküle mit hinreichend großer Quantenausbeute der Fluoreszenz anwendbar, zeichnet sich aber durch hohe Empfindlichkeit und geringe Zahl möglicher systematischer Fehlerquellen aus.

Um neben den relativen Intensitäten verschiedener Zweiphotonen-erlaubter Übergänge noch zusätzliche Information über die Symmetrie der entsprechenden angeregten Zustände zu gewinnen, wurde das Spektrometer so konzipiert, daß auch der Zweiphotonenpolarisationsgrad gleichzeitig mit der Zweiphotonenabsorption gemessen werden kann. Dies geschieht durch Mikroprozessor-gesteuerte Einzelpulsverarbeitung der entsprechenden Signale für linear und zirkular polarisiertes Laserlicht.

Eine derartige Messung ist bisher in der Literatur noch nicht beschrieben worden.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit aufgebaute Apparatur ermöglicht die Messung von Spektren, die in ihrer Qualität mit den besten auf diesem Gebiet bisher überhaupt publizierten Spektren vergleichbar sind. Gleichzeitig liefert sie auch noch Zweiphotonen-Polarisationsgrad-Spektren, die bisher in dieser Genauigkeit und Auflösung überhaupt noch nicht angegeben wurden.

Im Bereich der Theorie wurde untersucht, in wie weit ein semiempirisches LCAO-CI-Verfahren, das in seinen Grundzügen auf Del-Bene und Jaffe zurückgeht, zur Beschreibung der niedrig liegenden elektronisch angeregten Zustände geeignet ist. Um die für viele Zweiphotonen-erlaubten Zustände wichtigen Korrelationsbeiträge zur Anregungsenergie erfassen zu können, wurde dieses ursprünglich nur mit einfach angeregten Konfigurationen arbeitende Verfahren

auf die Einbeziehung doppelt angeregter Konfigurationen erweitert. Das Programm zur Durchführung der entsprechenden Rechnungen wurde völlig neu konzipiert, wodurch sich die Rechengeschwindigkeit um ein Vielfaches steigern ließ.

Die Erweiterung des CI-Verfahrens machte eine umfangreiche Überprüfung der Parametrisierung erforderlich, insbesondere bezüglich der sogenannten Gamma-Integrale, welche die Coulombabstoßung der Elektronen beschreiben. Nach Einbeziehung doppelt angeregter Konfigurationen führen die im Standard-CNDO/S-Verfahren verwendeten MATAGA-Integrale zu starker Überschätzung der Korrelationseffekte. Die besten Resultate werden mit der PARISER-Formel erhalten. Zur Erzielung eines gegen weitere Erhöhung der Konfigurationenzahl stabilen Resultates sind in der Regel die 200 Konfigurationen mit der niedrigsten Energie ausreichend.

Als weitere Interpretationshilfe zur Analyse der Zweiphotonenspektren werden neben den Anregungsenergien auch die Werte für Übergangswahrscheinlichkeit und Polarisationsgrad berechnet. Von zwei alternativen Summationsalgorithmen erwies sich dafür nur einer als brauchbar, der andere führte nicht zur Konvergenz.

Ein Vergleich der berechneten Übergangswahrscheinlichkeiten mit den wenigen bisher bekannten experimentellen Daten zeigt, daß die Größenverhältnisse richtig wiedergegeben werden. Werden nur einfach angeregte Konfigurationen berücksichtigt, gilt dies nur mit Einschränkungen.

Schließlich wurde die Brauchbarkeit des erstellten Programmsystems auch für rein theoretische Untersuchungen an einigen Beispielen demonstriert. Diese befassen sich mit Geometrie-Effekten und Substituenteneffekte auf die "mysteriöse" A_g -Bande der Polyene, sowie die Beschreibung der Zweiphotonenspektren stark polarer Systeme ohne Symmetriezentrum. Schließlich werden mit diesem Verfahren jetzt

auch CNDO-CI-Rechnungen an Metallkomplexen möglich, für die einige Beispiele gegeben werden.

Durch Kombination von Theorie und Experiment wurde die Identifizierung der niedrig liegenden elektronisch angeregten Zustände in einer Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe durchgeführt. In den sieben Substanzen Naphthalin, Anthracen, Acenaphthen, Phenanthren, Biphenyl, Fluoren und Stilben konnten insgesamt 28 Zweiphotonen-erlaubte Übergänge beobachtet werden. Davon ließen sich 26 durch den gemessenen Zweiphotonen-Polarisationsgrad in ihrer Symmetrie charakterisieren. Auf der Basis des CNDO-SDCI-Verfahrens war es möglich, alle diese Übergänge einschließlich 23 weiterer aus Einphotonenspektren bekannter zu identifizieren und widerspruchsfrei zuzuordnen. Die Reihenfolge der niedrigsten elektronischen Zustände aus dem Experiment stimmt dabei mit der des SDCI-Verfahrens in der überwiegenden Zahl der Fälle überein. So wurde im niederenergetischen Bereich kein einphotonen- oder zweiphotonen-erlaubter Übergang berechnet, der nicht auch experimentell beobachtet wurde. Nur in 4 Fällen mußte angenommen werden, daß ein schwach erlaubter Übergang von benachbarten, intensiven Banden verdeckt wird.

Ein mit Hilfe der neu gewonnenen Zweiphotonendaten durchgeführter Vergleich zwischen den CNDO/S-Verfahren mit und ohne doppelt angeregten Konfigurationen bestätigt die Überlegenheit des ersteren. Sowohl die Energien als auch die Intensitäten werden besser wiedergegeben. Entscheidend ist aber, daß das SCI-Verfahren auf der Basis der experimentell bekannten Energien und Intensitäten allein sehr oft falsch zugeordnet hätte. Es werden nämlich viele Zustände in falscher Reihenfolge berechnet, was durch die experimentell bestimmte Symmetrie korrigiert werden konnte. Im SDCI-Verfahren muß dagegen nur in einem einzigen Fall eine solche Vertauschung vorgenommen werden.

In Fällen, in denen die experimentelle Symmetriestimmung kein eindeutiges Resultat liefert, ist der Zuordnung der SDCI-Rechnung der Vorzug zu geben.

Die vorliegende Arbeit hat damit insgesamt gezeigt, daß die Zweiphotonenspektroskopie eine sehr wirkungsvolle Methode zur Identifizierung dipol-verbotener Zustände darstellt. Unter Ausnutzung der heute verfügbaren technischen Möglichkeiten lassen sich Zweiphotonen-Absorptionsspektren und Zweiphotonen-Polarisationsgradspektren erhalten, die den bekannten entsprechenden Spektren der Einphotonen-Spektroskopie weder in der Auflösung noch in der Empfindlichkeit nachstehen. In der überwiegenden Zahl der Fälle lassen sich die Resultate sowohl der Einphotonen- als auch der Zweiphotonen-Spektroskopie widerspruchsfrei mit semiempirischen Rechnungen interpretieren, wenn diese doppelt angeregte Konfigurationen berücksichtigen.

Literaturverzeichnis

- 1 G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure",
Band 3, Van Nostrand, New-York, 1966
- 2 F. L. Pilar, "Elementary Quantum Chemistry",
McGraw-Hill, New-York, 1968
- 3 S. Trajmar, J. K. Rice, A. Kuppermann,
Advan. Chem. Phys. 18, 15 (1970)
- 4 M. Goepfert-Mayer, Ann. Phys. 9, 273 (1931)
- 5 W. Kaiser, C. G. B. Garrett, Phys. Rev. Lett. 7, 229 (1961)
- 6 J.J. Hopfield, D.G. Thomas, Phys. Rev. 132, 563 (1963)
- 7 T.W. Haensch, Appl. Opt. 11, 898 (1972)
- 8 F.P. Schäfer, "Dye-Lasers", Topics in applied Physics,
Band 1, S32 ff, Springer, Heidelberg, New-York 1977
- 9 R.J. Buenker, J.L. Whitten, J.D. Petke,
J. Chem. Phys. 49, 2261 (1968)
- 10 S.D. Peyerimhoff, R.J. Buenker, Theoret. Chim. Acta
19, 1 (1970)
- 11 P.J. Hay, I. Shavitt
a) Chem. Phys. Lett. 22, 33 (1973)
b) J. Chem. Phys. 60, 2865 (1974)
- 12 R.J. Buenker, S. Shih, S.D. Peyerimhoff
Chem. Phys. Lett. 44, 385 (1976)
- 13 a) M.A.C. Nascimento, W.A. Goddard III
Chem. Phys. Lett. 60, 197 (1979)
Chem. Phys. 36, 147 (1979)
b) D.A. Luippold, Chem. Phys. Lett. 43, 55 (1976)
- 14 J.A. Pople, Trans. Faraday Soc. 44, 1375 (1953)
- 15 R.G. Parr, R. Pariser, J. Chem. Phys. 21, 466, 767 (1953)
- 16 R. Pariser, J. Chem. Phys. 24, 250 (1956)
- 17 W. Kohn, Phys. Rev. A133, 171 (1964)
- 18 J. Del Bene, H.H. Jaffe'
a) J. Chem. Phys. 48, 1807 (1968)
b) J. Chem. Phys. 48, 4050 (1968)
c) J. Chem. Phys. 49, 1221 (1968)
d) J. Chem. Phys. 50, 1126 (1969)

- 19 J. Koutecky, J. Cizek, J. Dubsky, H. Hlavaty,
Theoret. Chim. Acta 2, 462 (1964)
- 20 J. Koutecky, H. Hlavaty, P. Hochmann,
Theoret. Chim. Acta 3, 341 (1965)
- 21 J. Koutecky, J. Chem. Phys. 47, 1501 (1967)
- 22 K. Schulten, M. Karplus, Chem. Phys. Lett. 14, 305 (1972)
- 23 R.R. Birge, K. Schulten, M. Karplus,
Chem. Phys. Lett. 31, 451 (1975)
- 24 K. Schulten, I. Ohmine, M. Karplus,
J. Chem. Phys. 64, 4422 (1976)
- 25 B. S. Hudson, B.E. Kohler
a) Chem. Phys. Lett. 14, 299 (1972)
b) J. Chem. Phys. 59, 4984 (1973)
vergl. aber dagegen:
T.A. Moore, P. Song, Chem. Phys. Lett. 19, 128 (1973)
- 26 M.F. Granville, G.R. Holtom, B.E. Kohler, R.L. Christensen
K.L. D'Amico, J. Chem. Phys. 70, 593 (1979)
- 27 R.L. Christensen, B.E. Kohler,
Photochem. Photobiol. 18, 293 (1973)
- 28 J.R. Andrews, B.S. Hudson, Chem. Phys. Lett. 57, 600 (1978)
- 29 E. Schrödinger, Ann. Phys. 79, 361, 489, 734 (1926);
81, 109 (1926)
Phys. Rev. 28, 1049 (1926)
- 30 E. Fick, "Einführung in die Grundlagen der Quantentheorie",
Akademie Verlag Frankfurt/M, 1974, S 197ff
- 31 E. Fick, a.a.O., S 222ff
- 32 W. Heitler, "Quantum Theory of Radiation", Oxford University
Press, New-York, 1954
- 33 J. Fiutak, Can. J. Phys. 41, 12 (1962)
- 34 B. Honig, J. Jortner, A. Szöke
J. Chem. Phys. 46, 2714 (1967)
- 35 V.I. Bredikhin, M.D. Galanin, V.N. Genkin,
Sov. Phys. Usp. 16, 299 (1973)
- 36 B. Honig, J. Jortner, J. Chem. Phys. 47, 3698 (1967)
- 37 H. Mahr in "Quantum Electronics", H. Rabin, C.L. Tang ed.,
Academic Press, New-York, 1975

- 38 A.M. Bonch-Bruevich, V.V. Khodovoi
Sov. Phys. Usp. 8, 1 (1965)
- 39 W.L. Peticolas, Ann. Rev. Phys. Chem. 18, 233 (1967)
- 40 R.R. Birge, J.A. Bennett, B.M. Pierce, T.M. Thomas,
J. Am. Chem. Soc. 100, 1533 (1978)
- 41 R.R. Birge, B.M. Pierce, J. Chem. Phys. 70, 165 (1979)
- 42 W.M. McClain, J. Chem. Phys. 55, 2789 (1971)
- 43 P.R. Monson, W.M. McClain, J. Chem. Phys. 53, 29 (1970)
- 44 P.R. Monson, W.M. McClain, J. Chem. Phys. 56, 4817 (1972)
- 45 W.M. McClain, Acc. Chem. Res. 7, 129 (1974)
- 46 N. Mikami, M. Ito, Chem. Phys. Lett. 31, 472 (1975)
- 47 G.E. Hall, G.A. Kenney-Wallace, Chem. Phys. 28, 205 (1978)
- 48 F. Ecker, G. Hohlneicher, Theoret. Chim. Acta 25, 289 (1971)
- 49 L.S. Cederbaum, Theoret. Chim. Acta 31, 239 (1973)
- 50 L.S. Cederbaum, W. Domcke, Advan. Chem. Phys. 36, 205 (1977)
- 51 J. Schirmer, L.S. Cederbaum, J. Phys. B11, 1889 (1978)
- 52 a) Y. Öhrn, J. Linderberg, Phys. Rev. A139, 1063 (1965)
b) J. Linderberg, Y. Öhrn,
Proc. Roy. Soc. (London) A285, 445 (1965);
J. Chem. Phys. 49, 716 (1968)
- 53 T.H. Dunning, V. McKoy, J. Chem. Phys. 47, 1735 (1967);
J. Chem. Phys. 48, 5263 (1968)
- 54 J. Linderberg, E.W. Thulstrup,
J. Chem. Phys. 49, 710 (1968)
- 55 T. Shibuya, V. McKoy, Phys. Rev. A2, 2208 (1970);
J. Chem. Phys. 53, 3308 (1970); 54, 1738 (1971)
- 56 G. Csanak, H.S. Taylor, R. Yaris,
Advan. At. Mol. Phys. 7, 288 (1971)
- 57 J. Paldus, J. Cizek, J. Chem. Phys. 60, 149 (1974)
- 58 G.D. Purvis, Y. Öhrn, J. Chem. Phys. 60, 4063 (1974)
- 59 D. Mukherjee, P.K. Mukherjee, Chem. Phys. 39, 325 (1979)
- 60 C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951)
- 61 S. Huzinaga, C. Arnau, Phys. Rev. A1, 1285 (1970);
J. Chem. Phys. 54, 1948 (1971)
- 62 R.R. Birge, J. Am. Chem. Soc. 95, 8241 (1973)
- 63 J. Hendekovic, Theoret. Chim. Acta 42, 193 (1976)

- 64 N. Ohmichi, J. Chem. Phys. 67, 1669 (1977)
- 65 W. Ritz, J. Reine Angew. Math. 135, 1 (1909)
- 66 H. Born, R. Oppenheimer, Ann. Phys. 84, 457 (1927)
- 67 W. Pauli, Phys. Rev. 58, 716 (1940)
- 68 L. Pauling, E.B. Wilson, " Introduction to Quantum Mechanics ", McGraw-Hill, New-York, 1935
- 69 J.C. Slater, " Quantum Theory of Matter ", 2nd. ed. McGraw-Hill, New-York, 1968
- 70 E.A. Hylleras, Z. Physik 48, 469 (1928)
- 71 I.C. Cooper, R. McWeeny, J. Chem. Phys. 45, 226 (1966)
- 72 J.H. Smith, F.E. Harris, J. Math. Phys. 10, 771 (1969)
- 73 R.J. Buenker, S.D. Peyerimhoff, Theoret. Chim. Acta 12, 183 (1968)
- 74 W.I. Salmon, K. Ruedenberg, J. Chem. Phys. 57, 2776, 2787 (1972)
- 75 J. Paldus, J. Chem. Phys. 61, 5321 (1975)
- 76 J. Paldus, B.G. Adams, J. Cizek, Intern. J. Quantum. Chem. 11, 813 (1977)
- 77 B.G. Adams, J. Paldus, J. Cizek, Intern. J. Quantum. Chem. 11, 849 (1977)
- 78 a) C.R. Sarma, S. Rettrup Theoret. Chim. Acta 46, 63 (1977)
b) S. Rettrup, C.R. Sarma Theoret. Chim. Acta 46, 73 (1977)
- 79 a) P.E.S. Wormer, J. Paldus, Intern. J. Quantum. Chem. 16, 1307 (1979)
b) J. Paldus, P.E.S. Wormer, Intern. J. Quantum. Chem. 16, 1321 (1979)
- 80 a) M. Geller, O.G. Ludwig, J. Chem. Phys. 36, 1442 (1962)
b) W. Bingel, Z. Naturforsch. 12a, 59 (1957);
16a, 668 (1961)
c) R.P. McEachran, M. Cohen, Chem. Phys. Lett. 20, 298 (1973)
- 81 J.C. Slater, Phys. Rev. 37, 481 (1931); 38, 1109 (1931)
- 82 L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 53, 1367, 3225 (1931);
54, 998, 3570 (1932)
- 83 W.J. Champion, M. Karplus, Mol. Phys. 25, 921 (1973)

- 84 a) P.O. Löwdin, Phys. Rev. 97, 1474 (1955)
b) P.O. Löwdin, Advan. Chem. Phys. 2, 207 (1959)
c) P.O. Löwdin, H. Shull, Phys. Rev. 101, 1730 (1956)
- 85 C.F. Bender, E.R. Davidson, J. Phys. Chem. 70,
2675 (1966)
- 86 K.H. Thunemann, J. Römel, S.D. Peyerimhoff,
R.J. Buenker, Intern. J. Quantum Chem. 11, 743 (1977)
- 87 a) T.L. Gilbert, J. Chem. Phys. 43, S248 (1965)
b) A. Veillard, E. Clementi,
Theoret. Chim. Acta 7, 133 (1967)
- 88 A.C. Wahl, G. Das, Advan. Quantum Chem. 5, 261 (1970)
- 89 H. Basch, Chem. Phys. Lett. 19, 323 (1973)
- 90 R. Carbo, J.A. Hernandez, Chem. Phys. Lett. 47, 85 (1977)
- 91 J. Hinze, E. Yurtsever, J. Chem. Phys. 70, 3188 (1979)
- 92 C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951)
- 93 In der Basis der kanonischen Hartree-Fock-Orbitale
ist der Fockoperator diagonal.
- 94 R.J. Buenker, S.D. Peyerimhoff,
Theoret. Chim. Acta 35, 33 (1974)
- 95 E.P. Wigner, "Group Theory", Academic Press,
New-York, 1959
- 96 G. Racah, Phys. Rev. 62, 438 (1942)
- 97 J.N. Murrell, K.L. McEwen, J. Chem. Phys. 25, 1143 (1956)
- 98 H. Ito, Y. I-Haya,
Theoret. Chim. Acta 2, 247 (1964)
- 99 A. Ishitani, S. Nagakura,
Theoret. Chim. Acta 4, 236 (1966)
- 100 D.A. Lowitz, J. Chem. Phys. 46, 4698 (1967);
47, 3692 (1967)
- 101 J. Cizek, Theoret. Chim. Acta 6, 292 (1966)
- 102 H. Selder, "Einführung in die numerische Mathematik
für Ingenieure", Carl Hanser Verlag, München 1973,
S 130 ff
- 103 J.H. Wilkinson,
a) Comp. J. 1, 90 (1958); 3, 23 (1960)
b) Numerische Math. 4, 354 (1962)

- 104 F. Prosser, Quantum Chemistry Program Exchange,
QCPE-Nr. 62.3, Indiana-University, 1967
- 105 Diagonalisierung auf dem Platz der ursprünglichen
Matrix wird bewerkstelligt durch ein Programm des
" Leibnitz-Rechenzentrums, München 1965 ", das im
CI-Programm Verwendung findet.
- 106 J.L.B. Cooper, Quart. Appl. Math. 6, 179 (1948)
- 107 R.K. Nesbet, J. Chem. Phys. 43, 311 (1965)
- 108 I. Shavitt, J. Comp. Phys. 6, 124 (1970)
- 109 C.F. Bender, E.R. Davidson, Phys. Rev. 183, 23 (1969)
- 110 I. Shavitt, C.F. Bender, A. Pipano, R.P. Hosteny,
J. Comp. Phys. 11, 90 (1973)
- 111 E.R. Davidson, J. Comp. Phys. 17, 87 (1975)
- 112 W. Butscher, W.E. Kammer, J. Comp. Phys. 20, 313 (1976)
- 113 a) S. Iwata, K.F. Freed, Chem. Phys. 11, 433 (1975)
b) G. Raseev, Chem. Phys. Lett. 47, 36 (1977)
- 114 J.A.R. Coope, D.W. Sabo, J. Comp. Phys. 23, 404 (1977)
- 115 G.A. Segal, R.W. Wetmore,
Chem. Phys. Lett. 32, 556 (1975)
- 116 G.A. Segal, R.W. Wetmore, K. Wolf,
Chem. Phys. 30, 269 (1978)
- 117 M.J.S. Dewar, S.H. Suck, P.K. Weiner, J.G. Bergmann. Jr.,
Chem. Phys. Lett. 38, 226 (1976)
- 118 M.J.S. Dewar, Y. Yamaguchi, S.H. Suck,
Chem. Phys. Lett. 59, 541 (1978)
- 119 H.D. Cohen, C.C.J. Roothaan,
J. Chem. Phys. 43, S34 (1965)
- 120 A. Schweig, Chem. Phys. Lett. 1, 163, 195 (1967)
- 121 J.A. Pople, J.W. McIver, Jr., N.S. Ostlund,
J. Chem. Phys. 49, 2960 (1968)
- 122 W. Liptay, in "Excited States ", E.C. Lim ed. , Band I,
Academic Press, New-York, 1974
- 123 P.O. Löwdin, J. Chem. Phys. 18, 365 (1950)
- 124 R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. 23, 1833, 1841, 2338,
2343 (1955); 36, 3428 (1962)
- 125 K. Wiberg, Tetrahedron 24, 1083 (1968)

- 126 siehe zum Beispiel:
R. Heinzmann, R. Ahlrichs,
Theoret. Chim. Acta 42, 33 (1976)
- 127 I. Cohen, J. Chem. Phys. 57, 5076 (1972)
- 128 a) J.A. Pople, D.P. Santry, G.A. Segal,
J. Chem. Phys. 43, S129 (1965)
b) J.A. Pople, G.A. Segal,
J. Chem. Phys. 43, S136 (1965)
- 129 J.A. Pople, D.L. Beveridge, P.A. Dobosh,
J. Chem. Phys. 47, 2026 (1967)
- 130 a) M.J.S. Dewar, G. Klopman
J. Am. Chem. Soc. 89, 3089 (1967)
b) F. Hirota, S. Nagakura,
Bull. Chem. Soc. Japan 43, 1642 (1970)
c) O. Kikuchi, Bull. Chem. Soc. Japan 50, 593 (1977)
d) A.I. Kiss, I. Lukovits, Chem. Phys. Lett.
65, 169 (1979)
- 131 D.P. Santry, G.A. Segal, J. Chem. Phys. 47, 158 (1967)
- 132 J.R. Sabin, D.P. Santry, K. Weiss,
J. Am. Chem. Soc. 94, 6651 (1972)
- 133 H.J. Freund, G. Hohlneicher,
Theoret. Chim. Acta 51, 145 (1979)
- 134 H.J. Freund, Dissertation, Köln 1978
- 135 J.A. Pople, D.L. Beveridge, " Approximate Molecular
Orbital Theory ", McGraw-Hill, New-York, 1970
- 136 J.C. Slater, Phys. Rev. 36, 57 (1930)
- 137 R.S. Mulliken, C.A. Rieke, D. Orloff, H. Orloff,
J. Chem. Phys. 17, 1248 (1949)
- 138 C.C.J. Roothaan, J. Chem. Phys. 19, 1445 (1951)
- 139 A. Lofthus, Mol. Phys. 5, 105 (1962)
- 140 G. Klopman, R.C. Evans, in " Electronic Structure
Calculation ", Mod. Theoret. Chem. Band 7, G. A. Segal,
ed., Plenum Press, New-York, 1977
- 141 C. Giessner-Prettre, A. Pullman, Theoret. Chim. Acta
13, 265 (1969); 17, 120 (1970); 18, 14 (1970); 20, 378
(1971)

- 142 P.A. Clark, J. Chem. Phys. 54, 45 (1971)
- 143 R.L. Ellis, H.H. Jaffé, J. Mol. Spectr. 50, 474 (1974)
- 144 M.K. Orloff, O. Sinanoglu,
J. Chem. Phys. 43, 49 (1965)
- 145 T. Anno, Y. Sakai, J. Chem. Phys. 55, 2827 (1971)
- 146 K. Ohno, Theoret. Chim. Acta 2, 219 (1964)
- 147 G. Klopman, J. Am. Chem. Soc. 86, 4550 (1964)
- 148 R. Pariser, J. Chem. Phys. 21, 568 (1953)
- 149 K. Nishimoto, N. Mataga,
Z. Phys. Chem. 12, 335 (1957); 13, 140 (1957)
- 150 H.M. Chang, H.H. Jaffé, Chem. Phys. Lett. 23, 146
(1973)
- 151 C.A. Masmanidis, H.H. Jaffé, R.L. Ellis,
J. Phys. Chem. 79, 2052 (1975)
- 152 R.W. Bigelow, G.E. Johnson
J. Chem. Phys. 66, 4861 (1977)
- 153 N.O. Lipari, C.B. Duke,
J. Chem. Phys. 63, 1748 (1975)
- 154 C.B. Duke, N.O. Lipari, W.R. Salaneck,
J. Chem. Phys. 63, 1758 (1975)
- 155 N.O. Lipari, C.B. Duke,
J. Chem. Phys. 63, 1768 (1975)
- 156 K.L. Yip, N.O. Lipari, C.B. Duke,
J. Chem. Phys. 64, 4020 (1976)
- 157 R.L. Ellis, G. Kuehnlenz, H.H. Jaffé,
Theoret. Chim. Acta 26, 131 (1972)
- 158 J.A. Gaunt, Phil. Trans. Roy. Soc. (London),
A228, 151 (1929)
- 159 J.C. Slater, a.a.O. (69), S 233
- 160 P.A. Dobosh, Quantum Chemistry Program Exchange,
QCPE Nr. 141
- 161 J.M. Foster, S.F. Boys, Rev. Mod. Phys. 32, 300 (1960)
- 162 S.F. Boys, Rev. Mod. Phys. 32, 306 (1960)
- 163 R.C. Haddon, G.R.J. Williams,
Chem. Phys. Lett. 42, 453 (1976)
- 164 C. Edmiston, K. Ruedenberg, Rev. Mod. Phys. 35, 457
(1963)

- 165 C. Edmiston, K. Ruedenberg,
J. Chem. Phys. 43, S97 (1965)
- 166 R. Barr, H. Basch, Chem. Phys. Lett. 32, 537 (1975)
- 167 D.A. Kleier, T.A. Halgren, J.H. Hall, Jr.,
W.N. Lipscomb, J. Chem. Phys. 61, 3905 (1974)
- 168 F.T. Marchese, C.J. Seliskar, H.H. Jaffé,
J. Chem. Phys. 72, 4194 (1980)
- 169 a) R.M. Gavin, S. Riesenberg, S.A. Rice,
J. Chem. Phys. 58, 3160 (1973)
b) R.M. Gavin, S.A. Rice,
J. Chem. Phys. 60, 3231 (1974)
- 170 J. Koutecky, J. Chem. Phys. 44, 3702 (1966)
- 171 J. Koutecky, J. Chem. Phys. 45, 3668 (1966)
- 172 L.N. Bulevskii, Sov. Phys. JETP 24, 154 (1967)
- 173 P.B. Visscher, L.M. Falicov,
J. Chem. Phys. 52, 4217 (1970)
- 174 J. Paldus, Intern. J. Quantum Chem. S8, 293 (1974)
- 175 J. Cizek, J. Paldus, I. Hubac,
Intern. J. Quantum Chem. 8, 951 (1974)
- 176 B. Dick, G. Hohlneicher,
Theoret. Chim. Acta 53, 221 (1979)
- 177 G. Hohlneicher, B. Dick,
J. Chem. Phys. 70, 5427 (1979)
- 178 W.L. Peticolas, J.P. Goldsborough, K.E. Rieckhoff,
Phys. Rev. Lett. 10, 43 (1963)
- 179 M.D. Galanin, Z.A. Chizhikova, JETP Lett. 4, 27 (1966)
- 180 A.P. Aleksandrov, V.N. Genkin, G.F. Efremova, A.M. Leonov
Izv. Vuzov. Radiofiz. 10, 145 (1967)
- 181 I. Webman, J. Jortner,
J. Chem. Phys. 50, 2706 (1969)
- 182 A.P. Aleksandrov, V.I. Bredikhin, V.N. Genkin,
Sov. Phys. JETP 33, 1078 (1971)
- 183 J.P. Hermann, J. Ducuing, Phys. Rev. A5, 2557 (1972)
- 184 R.P. Drucker, W.M. McClain,
J. Chem. Phys. 61, 2609 (1974)
- 185 R.J.M. Anderson, G.R. Holtom, W.M. McClain,
J. Chem. Phys. 66, 3832 (1977)

- 186 R.J.M. Anderson, G.R. Holtom, W.M. McClain,
J. Chem. Phys. 70, 4310 (1979)
- 187 P. Tavan, K. Schulten, J. Chem. Phys. 70, 5407 (1979)
- 188 B. Hudson, B. Kohler, Advan. Chem. Phys. 1974, 437
- 189 H.L.B. Fang, R.J. Thrash, G.E. Leroi,
J. Chem. Phys. 67, 3389 (1977)
- 190 J. Leclercq, J.M. Leclercq, Chem. Phys. Lett. 57,
54 (1978)
- 191 A.J. Twarowski, D.S. Kliger,
Chem. Phys. Lett. 50, 36 (1977)
- 192 S.J. Strickler, R.A. Berg,
J. Chem. Phys. 37, 814 (1962)
- 193 J.R. Andrews, B.S. Hudson,
Chem. Phys. Lett. 60, 380 (1979)
- 194 M.J.S. Dewar, W. Thiel,
J. Am. Chem. Soc. 99, 4899 (1977)
- 195 M.J.S. Dewar, W. Thiel,
J. Am. Chem. Soc. 99, 4907 (1977)
- 196 M.J.S. Dewar, G.P. Ford,
J. Am. Chem. Soc. 101, 5558 (1979)
- 197 T.A. Halgren, D.A. Kleier, J.H. Hall, Jr., L.D. Brown,
W.N. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc. 100, 6595 (1978)
- 198 E. Heilbronner, H. Bock, " Das HMO-Modell und seine
Anwendung ", Verlag Chemie, Weinheim, 1970
- 199 a) W. Liptay, B. Dumbacher, H. Weisenberger,
Z. Naturforsch. 23a, 1601 (1968)
b) W. Liptay, Z. Naturforsch. 20a, 1441 (1965)
- 200 H.H. Jaffé, private Mitteilung
- 201 D. Saddei, H.J. Freund, G. Hohlneicher,
Chem. Phys., im Druck
- 202 D. Saddei, H.J. Freund, G. Hohlneicher,
Surface Science 95, 527 (1980)
- 203 D. Saddei, H.J. Freund, G. Hohlneicher,
Surface Science, Im Druck
- 204 D. Saddei, H.J. Freund, G. Hohlneicher,
J. Organomet. Chem. 186, 63 (1980)

- 205 H.J. Freund, B. Dick, G. Hohlneicher,
Theoret. Chim. Acta 57, 181 (1980)
- 206 C.D. Garner, I.H. Hillier, M.F. Guest, J.C. Green,
A.W. Coleman, Chem. Phys. Lett. 41, 91 (1976)
- 207 M. Benard, A. Veillard, Nouv. J. Chim. 1, 97 (1977)
- 208 M. Benard, J. Am. Chem. Soc. 100, 2354 (1978);
J. Chem. Phys. 71, 2546 (1979)
- 209 F.E. Ilse, H. Hartmann, Z. Phys. Chem. 197, 239 (1951)
- 210 H.L. Schläfer, H. Hartmann,
Z. Phys. Chem. 197, 115 (1951)
- 211 C.J. Ballhausen, " Introduction to Ligand Field Theory",
McGraw-Hill, New-York, 1962
- 212 J.S. Griffith, " Theory of Transition Metal Ions ",
University Press, Cambridge, 1964
- 213 P. Schuster, " Ligandenfeldtheorie ", Chemische Taschen-
bücher Nr. 19, Verlag Chemie, Weinheim, 1973
- 214 A.F. Cotton, G. Wilkinson, " Advanced Inorganic
Chemistry ", Verlag Chemie, Weinheim, 1978
- 215 N.A. Beach, H.B. Gray, J. Am. Chem. Soc. 90, 5713
(1968)
- 216 A.F. Schreiner, T.C. Brown,
J. Am. Chem. Soc. 90, 3366 (1968)
- 217 M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, H.B. Gray,
Bull. Soc. Chim. France 1969, 4223
- 218 J.L. Roebber, R.N. Wiener, C.A. Russel,
J. Chem. Phys. 60, 3166 (1974)
- 219 Yu. I. Bratshko, Yu.P. Nazarenko,
Teor. Eksp. Khim. 10, 36 (1974)
- 220 H.J. Stoklosa, J.R. Wasson, B.J. McCormick,
Inorg. Chem. 13, 592 (1974)
- 221 W. Klotzbücher, G.A. Ozin, J.G. Norman, Jr.,
H.J. Kolari, Inorg. Chem. 16, 2871 (1977)
- 222 J. Weber, M. Geoffroy, A. Goursot, E. Penigault,
J. Am. Chem. Soc. 100, 3995 (1978)
- 223 B. Dick, H.J. Freund, G. Hohlneicher,
Bei Mol. Phys. zur Publikation eingereicht
- 224 M. Matsuoka, J. Phys. Soc. Japan, 23, 1028 (1967)

- 225 B. Staginnus, D. Fröhlich, T. Caps,
Rev. Sci. Instr. 39, 1129 (1968)
- 226 R.L. Swofford, W.M. McClain,
Rev. Sci. Instr. 46, 246 (1975)
- 227 R.L. Swofford, W.M. McClain,
J. Chem. Phys. 59, 5740 (1973)
- 228 A. Bergman, J. Jortner,
Chem. Phys. Lett. 15, 309 (1972)
- 229 A.J. Twarowski, D.S. Kliger,
Chem. Phys. 20, 253, 259 (1977)
- 230 P.M. Johnson, J. Chem. Phys. 64, 4143 (1976)
- 231 R.E. Turner, V. Vaida, C.A. Molini, J.O. Berg,
D.H. Parker, Chem. Phys. 28, 47 (1978)
- 232 D.H. Parker, Ph. Avouris,
a) Chem. Phys. Lett. 53, 515 (1978)
b) J. Chem. Phys. 71, 1241 (1979)
- 233 D.H. Parker, R. Pandolfi, P.R. Stannard, M.A. El-Sayed,
Chem. Phys. 45, 27 (1980)
- 234 U. Boesl, H.J. Neusser, E.W. Schlag,
Z. Naturforsch. 33a, 1546 (1978)
- 235 U. Boesl, H.J. Neusser, E.W. Schlag,
Chem. Phys. Lett. 61, 57, 62 (1979)
- 236 W. Hampf, H.J. Neusser, E.W. Schlag,
Chem. Phys. Lett. 46, 406 (1977)
- 237 A.P. Aleksandrov, V.P. Bredikhin, V.N. Genkin,
JETP Lett. 10, 117 (1969)
- 238 S. Speiser, S. Kimel, J. Chem. Phys. 51, 5614 (1969)
- 239 A. Linder, " Statistische Methoden ",
Birkhäuser Verlag, Basel 1964, S 173 ff
- 240 J.R. Platt, J. Chem. Phys. 17, 484 (1949)
- 241 J.R. Platt et. al. " Free Electron Theory of Conjugated
Molecules ", A Source Book, John Wiley, New-York, 1965
- 242 H.C. Longuet-Higgins, J.N. Murrell,
Proc. Phys. Soc. 68, 601 (1955)
- 243 E. Hückel, Z. Physik 70, 204 (1931); 76, 628 (1932)
- 244 R.M. Hochstrasser, J.E. Wessel, H.N. Sung,
J. Chem. Phys. 60, 317 (1974)

- 245 R.M. Hochstrasser, H.N. Sung, J.E. Wessel,
J. Am. Chem. Soc. 95, 8179 (1974)
- 246 R.M. Hochstrasser, J.E. Wessel,
Chem. Phys. Lett. 24, 1 (1974)
- 247 R.M. Hochstrasser, H.N. Sung, J.E. Wessel,
Chem. Phys. Lett. 24, 7 (1974)
- 248 L. Wunsch, H.J. Neusser, E.W. Schlag,
Chem. Phys. Lett. 31, 433 (1975)
- 249 D.M. Friedrich, W.M. McClain,
Chem. Phys. Lett. 32, 541 (1975)
- 250 R.B. Bray, R.M. Hochstrasser, H.N. Sung,
Chem. Phys. Lett. 33, 1 (1975)
- 251 L. Wunsch, H.J. Neusser, E.W. Schlag,
Chem. Phys. Lett. 32, 210 (1975)
- 252 J.R. Lombardi, D.M. Friedrich, W.M. McClain,
Chem. Phys. Lett. 38, 213 (1976)
- 253 L. Wunsch, H.J. Neusser, E.W. Schlag,
Chem. Phys. Lett. 38, 216 (1976)
- 254 A.E.W. Knight, C.S. Parmenter,
Chem. Phys. Lett. 43, 399 (1976)
- 255 J.R. Lombardi, R. Wallenstein, T.W. Hänsch,
D.M. Friedrich, J. Chem. Phys. 65, 2357 (1976)
- 256 J.A. Gelbwachs, P.F. Jones, J.E. Wessel,
Appl. Phys. Lett. 27, 551 (1975)
- 257 L. Wunsch, F. Metz, H.J. Neusser, E.W. Schlag,
J. Chem. Phys. 66, 386 (1977)
- 258 R.B. Cundall, S. McD. Ogilvie, in " Organic Molecular
Photophysics ", Band 2, J.B. Birks, ed.
John Wiley, New-York, 1975
- 259 M. Jacon, Chem. Phys. Lett. 47, 466 (1977)
- 260 A. Bergman, J. Jortner,
Chem. Phys. Lett. 26, 323 (1974)
- 261 R.P. Drucker, W.M. McClain,
Chem. Phys. Lett. 28, 255 (1974)
- 262 N. Mikami, H.K. Hong,
Bull. Chem. Soc. Japan 52, 3484 (1979)

- 263 P. Tavan, K. Schulten,
J. Chem. Phys. 70, 5414 (1979)
- 264 D.P. Craig, G. Fischer,
Trans. Faraday Soc. 63, 530 (1967)
- 265 J.B. Birks, " Photophysics of Aromatic Molecules ",
Wiley, New-York, 1970
- 266 J.B. Birks, in " Organic Molecular Photophysics ",
Band 1, J.B. Birks ed. , John Wiley, New-York, 1973
- 267 D. Bebelaar, Chem. Phys. 3, 205 (1974)
- 268 H. Suzuki, " Electronic Absorption Spectra and
Geometry of Organic Molecules", Academic Press,
New-York, 1967
- 269 J.P. Loux, Dissertation, Köln 1978
- 270 G.A. George, G.C. Morris, J. Mol. Spectr. 26, 67 (1968)
- 271 E.E. Koch, A. Otto, Chem. Phys. Lett. 12, 476 (1972)
- 272 E.E. Koch, A. Otto, Opt. Commun. 1, 47 (1969)
- 273 H.C. Wolf, " Solid State Physics ", Band 9
F. Seitz, D. Turnbull, ed., Academic Press,
New-York, 1959
- 274 D.W.J. Cruickshank, Acta Cryst. 10, 504 (1957)
- 275 H.B. Klevens, J.R. Platt,
J. Chem. Phys. 17, 470 (1949)
- 276 L. Margulies, A. Yogeve, Chem. Phys. 27, 89 (1978)
- 277 DMS-UV-Atlas, Butterworths, London, 1971
- 278 H.W.W. Ehrlich, Acta Cryst. 10, 699 (1957)
- 279 H.R. Blattmann, W.A. Böll, E. Heilbronner, G. Hohlneicher
E. Vogel, J.P. Weber, Helv. Chim. Acta, 49, 127 (1966)
- 280 H.J. Dewey, H. Deger, W. Frölich, B. Dick,
K.A. Klingensmith, G. Hohlneicher, E. Vogel, J. Michl,
J. Am. Chem. Soc. 102, 6412 (1980)
- 281 G. J. Verhaart, P. Brasem, H.H. Brongersma,
Chem. Phys. Lett. 62, 519 (1979)
- 282 a) M. Dobler, J.D. Dunitz,
Helv. Chim. Acta 48, 1429 (1965)
b) R. Bianchi, T. Pilati, M. Simonetta, 1980,
zur Veröffentlichung eingereichtes Manuskript

- c) C.M. Gramaccioli, M. Simonetta, *Acta Cryst.* B27, 2231 (1971)
- d) T. Pilati, M. Simonetta, *Acta Cryst.* B32, 1912 (1976)
- 283 N.A. Bailey, R. Mason, *Chem. Commun.* 1967, 1039
- 284 D.S. Kliger, A.C. Albrecht,
J. Chem. Phys. 50, 4109 (1969); 53, 4059 (1970)
- 285 H. Zimmermann, N. Joop,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 64, 1215 (1960)
- 286 D.M. Friedrich, R. Mathies, A.C. Albrecht,
J. Mol. Spectr. 51, 166 (1974)
- 287 J. Michl, E.W. Thulstrup, J.H. Eggers,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 78, 575 (1974)
- 288 R.P. Steiner, J. Michl,
J. Am. Chem. Soc. 100, 6861 (1978)
- 289 R. Mason, *Acta Cryst.* 17, 547 (1964)
- 290 J. Ferguson, L.W. Reeves, W.G. Schneider,
Can. J. Chem. 35, 1117 (1957)
- 291 C. Kortüm, B. Einckh, *Z. Phys. Chem.* 52, 263 (1942)
- 292 E.E. Koch, A. Otto, K. Radler,
Chem. Phys. Lett. 21, 501 (1973)
- 293 L.E. Lyons, G.C. Morris, *J. Mol. Spectr.* 4, 480 (1960)
- 294 C.R. Goldschmidt, M. Ottolenghi,
Chem. Phys. Lett. 4, 570 (1970)
- 295 R.P. Drucker, W.M. McClain,
J. Chem. Phys. 61, 2616 (1974)
- 296 F. Dörr, G. Hohlneicher, S. Schneider,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 803 (1966)
- 297 G. Porter, N.R. Topp, *Nature* 220, 1228 (1968)
- 298 Y. Kanda, R. Shimada, *Spectrochim. Acta* 15, 211 (1959)
- 299 M.I. Kay, Y. Okaya, D.E. Cox, *Acta Cryst.* B27,
26 (1971)
- 300 a) A. Hargreaves, S.H. Rizvi,
Acta Cryst. 15, 394 (1960)
- b) G.P. Charbonneau, Y. Delugeard,
Acta Cryst. B32, 1420 (1976)

- 301 I.B. Berlman, " Handbook of Fluorescence Spectra of
Aromatic Molecules ", Academic Press, New-York,
London, 1965
- 302 G. Hohlneicher, F. Dörr, N. Mika, S. Schneider,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72, 1144 (1968)
- 303 L.O. Edwards, W.T. Simpson,
J. Chem. Phys. 53, 4257 (1970)
- 304 I.B. Berlman, O.J. Steingraber,
J. Chem. Phys. 43, 2140 (1965)
- 305 R.M. Hochstrasser, H.N. Sung,
J. Chem. Phys. 66, 3265 (1977)
- 306 D.M. Burns, J. Iball, Proc. Roy. Soc. (London),
A227, 200 (1955)
- 307 G.R. Holtom, W.M. McClain,
Chem. Phys. Lett. 44, 436 (1976)
- 308 T.M. Stachelek, T.A. Pazoha, W.M. McClain,
R.P. Drucker, J. Chem. Phys. 66, 4540 (1977)
- 309 a) D.J.S. Birch, J.B. Birks,
Chem. Phys. Lett. 38, 432 (1976)
b) J.B. Birks, Chem. Phys. Lett. 38, 437 (1976)
c) B.I. Greene, R.M. Hochstrasser, R.B. Weisman,
J. Chem. Phys. 71, 544 (1979)
- 310 O.P. Kharitonova, Opt. Spectr. 10, 394 (1960)
- 311 J. Bernstein, Spectrochim. Acta 29A, 147 (1973)
- 312 a) J. Bernstein, Acta Cryst. B31, 1268 (1975)
b) C.J. Finder, M.G. Newton, N.L. Allinger,
Acta Cryst. B30, 411 (1974)

His amplius fili mi ne requiras.
Faciendi pluros libros nullus est finis:
frequensque meditatio, carnis afflictio est.

Eccl. XII, 12



Lebenslauf

Name: Bernhard Dick
Geburtsdatum: 8. Dezember 1953
Geburtsort: Köln
Eltern: Joseph Dick, Sonderschulrektor
Elisabeth Dick, geb. Froitzheim
Grundschullehrerin

Bildungsweg

1960 - 1963 Kath. Volksschule Köln-Merkenich
1963 - 1972 Staatl. Dreikönigsgymnasium Köln
Mai 1972 Abitur am humanistischen Zweig
WS 1972/73 Beginn des Studiums an der Universität
zu Köln im Hauptfach Chemie
SS 1974 Aufnahme in die bischöfliche Studien-
förderung Cusanuswerk
Dezember 1974 Vordiplom
November 1976 Diplomchemiker-Hauptprüfung
Dezember 1977 Abschluß der Diplomarbeit am Lehrstuhl für
Theoretische Chemie unter Leitung von Prof.
Dr. G. Hohlneicher
ab Februar 1978 Dissertation am Lehrstuhl für Theoretische
Chemie unter Leitung von Prof. Dr. G.
Hohlneicher

